

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-184580

(43)Date of publication of application : 28.06.2002

(51)Int.Cl.

H05B 33/14
H05B 33/00
H05B 33/02
H05B 33/04
H05B 33/10
H05B 33/12
H05B 33/26

(21)Application number : 2001-246857

(71)Applicant : GENERAL ELECTRIC CO <GE>

(22)Date of filing : 16.08.2001

(72)Inventor : DUGGAL ANIL RAJ
LEVINSON LIONEL MONTY

(30)Priority

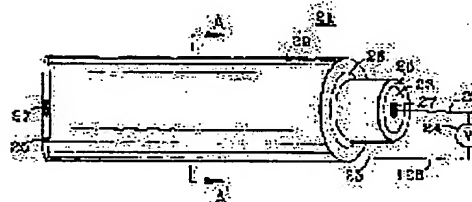
Priority number : 2000 640950 Priority date : 17.08.2000 Priority country : US

(54) OLED FIBER LIGHT SOURCE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a flexible organic light-emitting diode(OLED) fiber light source.

SOLUTION: The OLED includes a fiber core 22, a cathode 27, at least one organic radiation emitting layer 23 and a transparent anode 28. This fiber light source can be used as a new kind of novel illumination product or can be arranged in a coil shape within a large-sized illumination light source.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

- 、 [Date of final disposal for application]
- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

Copyright (C). 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-184580

(P2002-184580A)

(43) 公開日 平成14年6月28日 (2002.6.28)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

FI

テマコード (参考)

H05B 33/14
33/00
33/02
33/04
33/10

H05B 33/14
33/00
33/02
33/04
33/10

A 3K007

審査請求 未請求 請求項の数43 OL 外国語出願 (全 65 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-246857(P2001-246857)

(22) 出願日 平成13年8月16日 (2001.8.16)

(31) 優先権主張番号 09/640950

(32) 優先日 平成12年8月17日 (2000.8.17)

(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 390041542

ゼネラル・エレクトリック・カンパニ
GENERAL ELECTRIC CO
MPANY
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、スケ
クタデー、リバーロード、1番

(72) 発明者 アニル・ラジ・ドゥガル

アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカ
ユナ、アルゴンキン・ロード、2322番

(74) 代理人 100093908

弁理士 松本 研一

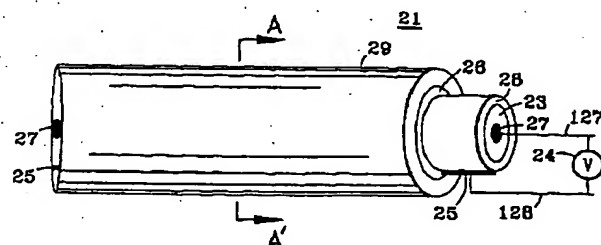
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 OLED 繊維光源

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 柔軟な有機発光ダイオード (OLED) 繊維光源を提供すること。

【解決手段】 OLEDは、繊維コア22、陰極27、少なくとも1つの有機放射放出層23、及び透明な陽極28を含んでいる。かかる繊維光源は、柔軟な新規照明製品として使用したり、あるいは大面積の照明光源の内部にコイル状に配置したりすることができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 外側に第1の電極を有する繊維コアと、前記第1の電極の外面上に配置された少なくとも1つの有機放射放出層と、前記有機放射放出層上に配置された放射透過性の第2の電極とを含むことを特徴とする繊維状の有機放射放出素子。

【請求項2】 前記繊維コアが、(a) 非平面状の第1の表面を有する繊維コア部材と前記第1の表面上に配置されかつ非平面状の外表面を有する前記第1の電極とから成るか、あるいは(b) 非平面状の外表面を有する細長い繊維状の第1の電極から成る請求項1記載の有機放射放出素子。

【請求項3】 前記繊維コアが、非平面状の第1の表面を有する柔軟な繊維コア部材と前記コア部材の外表面全体を包囲する前記第1の電極とから成る請求項2記載の有機放射放出素子。

【請求項4】 前記素子が円形、卵形、多角形又はそれらの組合せから成る横断面を有する柔軟で細長い繊維状を成す請求項2記載の有機放射放出素子。

【請求項5】 前記第2の電極の内面が前記少なくとも1つの有機放射放出層の外表面を包囲しながらそれに接触し、かつ前記少なくとも1つの有機放射放出層の内面が前記第1の電極の外表面を包囲しながらそれに接触している請求項4記載の有機放射放出素子。

【請求項6】 前記第1の電極が放射透過性の陽極から成り、かつ前記第2の電極が陰極から成る請求項5記載の有機放射放出素子。

【請求項7】 前記第2の電極の外表面の第1の部分に接触した金属接触部材を更に含む請求項5記載の有機放射放出素子。

【請求項8】 前記第1の電極が陰極から成り、前記第2の電極が陽極から成り、かつ前記金属接触部材が前記陽極の外表面の第1の部分に接触した金属ストリップ又は前記陽極の外表面の全周を包囲する金属線から成る請求項7記載の有機放射放出素子。

【請求項9】 前記陽極の外表面を包囲する内面を有する放射透過性の封入材料と、放射透過性の水分遮断層とを更に含む請求項8記載の有機放射放出素子。

【請求項10】 前記コア部材が柔軟な金属線、柔軟なガラス繊維又は柔軟なプラスチック繊維から成り、前記陰極がカルシウム、金、インジウム、マンガン、スズ、鉛、アルミニウム、銀、マグネシウム、マグネシウム-銀合金、あるいは第1のカルシウム又はフッ化リチウム二次層と第2のアルミニウム又は銀二次層との組合せから成り、前記少なくとも1つの有機放射放出層が少なくとも1つの重合体層又は少なくとも1つの有機分子含有層から成り、前記陽極がITO、酸化スズ、ニッケル又は金層から成り、前記遮断層がSiO₂、又はSi、N層から成り、かつ前記封入材料がシリコン又はエポキシ樹脂から成る請求項9記載の有機放射放出素子。

【請求項11】 前記封入材料中に含有され、かつ前記有機放射放出層から放出された可視光又は紫外線による照射にตอบสนองして可視光を放出する蛍光体又は蛍光染料を更に含む請求項10記載の有機放射放出素子。

【請求項12】 前記陰極及び前記金属接触部材に対して電気的に接続された電源を更に含む請求項7記載の有機放射放出素子。

【請求項13】 前記素子が手持ち式の柔軟で細長い繊維状の照明装置を構成する請求項12記載の有機放射放出素子。

【請求項14】 前記細長い繊維は実質的に一次元の物体であるが、前記一次元の物体を燃るか巻くかすることによって二次元又は三次元の発光物体が形成される請求項12記載の有機放射放出素子。

【請求項15】 (a) 前記細長い繊維が管の内部又は平坦なパネル上においてコイル状に巻かれ、かつ真空又は不活性雰囲気中に密封されるか、あるいは(b) 前記細長い繊維がパイプ、ダクト及び隙間を検査するための小型カメラを具備する請求項12記載の有機放射放出素子。

【請求項16】 前記陰極及び前記陽極に対して電気的に接続された電源を更に含む、かつ前記細長い繊維が指向性の端面発光照明装置を構成する請求項7記載の有機放射放出素子。

【請求項17】 前記素子が平面状の光透過性素子基板を含まない請求項1記載の有機放射放出素子。

【請求項18】 外表面を有する柔軟で細長いコア部材と、前記コア部材の外表面を包囲する内面を有する陰極と、前記陰極の外表面を包囲しながらそれに接触する内面を有する少なくとも1つの非平面状有機放射放出層と、

前記少なくとも1つの有機放射放出層の外表面を包囲しながらそれに接触する内面を有する放射透過性の陽極と、前記陽極の外表面の第1の部分に接触した第1の表面を有する金属接触部材と、前記陰極及び前記金属接触部材に対して電気的に接続された電源とを含むことを特徴とする柔軟な繊維状の有機放射放出素子。

【請求項19】 前記陽極の外表面を包囲する内面を有する放射透過性の水分遮断層と、前記遮断層の外表面を包囲する内面を有する光透過性の封入材料とを更に含む請求項18記載の素子。

【請求項20】 前記コア部材が柔軟な金属線、柔軟なガラス繊維又は柔軟なプラスチック繊維から成り、前記陰極がカルシウム、金、インジウム、マンガン、スズ、鉛、アルミニウム、銀、マグネシウム、マグネシウム-銀合金、あるいは第1のカルシウム又はフッ化リチウム二次層と第2のアルミニウム又は銀二次層との組合せから成り、前記少なくとも1つの有機放射放出層が少なくとも1つの重合体層又は少なくとも1つの有機分子含有層から成り、前記陽極がITO、酸化スズ、ニッケル又は金層から成り、前記金属接触部材が前記陽極の外表面の第1の部分に接触した金属ストリップ又は前記陽極の外

面の全周を包囲する金属線から成り、前記遮断層がSiO₂又はSi₃N₄層から成り、かつ前記封入材料が前記有機放射放出層から放出された可視光又は紫外線による照射にตอบสนองして可視光を放出する蛍光体又は蛍光染料を含有するシリコン又はエポキシ樹脂から成る請求項19記載の素子。

【請求項21】 前記素子が手持ち式の柔軟で細長い繊維状の照明装置を構成する請求項19記載の素子。

【請求項22】 前記素子が管の内部又は平坦なパネル上においてコイル状に巻かれ、かつ真空又は不活性雰囲気中に密封される請求項19記載の素子。

【請求項23】 前記素子が平面状の光透過性素子基板を含まない請求項18記載の素子。

【請求項24】 外側に第1の電極層を有するコアを形成する工程と、前記第1の電極層の周囲に少なくとも1つの有機放射放出層を設置する工程と、前記有機放射放出層の周囲に第2の電極層を設置する工程と、前記第1及び第2の電極層に対して電源を電氣的に接続する工程とを含むことを特徴とする柔軟な有機放射放出素子の製造方法。

【請求項25】 前記第1の電極層が陰極層から成り、前記第2の電極層が放射透過性の陽極層から成り、かつコアを形成する前記工程が繊維コア部材の周囲に陰極層を形成することから成る請求項24記載の方法。

【請求項26】 前記陽極層の外面の第1の部分に接触した第1の部分及び前記電源に対して電氣的に接触した第2の部分を含む金属接触部材を形成する工程を更に含む請求項25記載の方法。

【請求項27】 前記陽極層の周囲に封入材料を形成する工程と、封入材料を形成する前記工程に先立って前記陽極層の周囲に水分遮断層を形成する工程とを更に含む請求項26記載の方法。

【請求項28】 前記繊維コア部材が柔軟な金属線、柔軟なガラス繊維又は柔軟なプラスチック繊維から成り、陰極層を形成する前記工程が、真空蒸着、スパッタリング又はめっきにより、カルシウム層、金層、インジウム層、マンガン層、スズ層、鉛層、アルミニウム層、銀層、マグネシウム層、マグネシウム-銀合金層、あるいは第1のカルシウム又はフッ化リチウム二次層と第2のアルミニウム又は銀二次層との組合せを前記繊維コア部材の周囲に設置することから成り、少なくとも1つの有機放射放出層を形成する前記工程が、真空蒸着又は溶液被覆により、少なくとも1つの重合体層又は少なくとも1つの有機分子含有層を前記陰極層の周囲に設置することから成り、陽極層を形成する前記工程が、スパッタリング、真空蒸着又はめっきにより、ITO、酸化スズ、ニッケル又は金層を前記少なくとも1つの有機放射放出層の周囲に設置することから成り、金属接触部材を形成する前記工程が、真空蒸着、スパッタリング又はめっきによって前記陽極層の外面の第1の部分に接触した金属

ストリップを設置するか、あるいは前記陽極層の周囲に金属線を取付けることから成り、遮断層を形成する前記工程がスパッタリング、真空蒸着又は化学蒸着(CVD)によってSiO₂又はSi₃N₄層を設置することから成り、かつ封入材料を形成する前記工程が、前記有機放射放出層から放出された可視光又は紫外線による照射にตอบสนองして可視光を放出する蛍光体又は蛍光染料を含有するシリコン又はエポキシ樹脂を溶液被覆することから成る請求項27記載の方法。

【請求項29】 前記素子が手持ち式の柔軟で細長い繊維状の照明装置を構成するか、あるいは前記素子が管の内部又は平坦なパネル上においてコイル状に巻かれかつ真空又は不活性雰囲気中に密封される請求項26記載の方法。

【請求項30】 前記第1の電極層が放射透過性の陽極層から成り、前記第2の電極層が陰極層から成り、かつ前記素子が指向性の端面発光照明装置を構成する請求項24記載の方法。

【請求項31】 外側に第1の電極層を有する柔軟な繊維コア部材を第1のスプールから第2のスプールに巻取る工程と、第1の被覆区域内において前記第1の電極層の周囲に少なくとも1つの有機放射放出層を設置する工程と、第2の被覆区域内において前記少なくとも1つの有機放射放出層の周囲に第2の電極層を設置する工程と、前記第2のスプールから被覆コアを巻出しながら前記被覆コアを複数の柔軟な繊維断片に分割する工程と、少なくとも第1の繊維断片にある前記第1及び第2の電極層に対して電源を電氣的に接続する工程とを含むことを特徴とする柔軟な繊維状有機放射放出素子の連続的製造方法。

【請求項32】 前記第1の電極層が陰極層から成り、前記第2の電極層が放射透過性の陽極層から成り、かつコアを形成する前記工程が第3の被覆区域内において繊維コア部材の周囲に陰極層を形成することから成る請求項31記載の方法。

【請求項33】 前記陽極層の外面の第1の部分に接触した第1の部分及び前記電源に対して電氣的に接触した第2の部分を含む金属接触部材を第4の被覆区域内において形成する工程を更に含む請求項32記載の方法。

【請求項34】 第5の被覆区域内において前記陽極層の周囲に封入材料を形成する工程を更に含む請求項33記載の方法。

【請求項35】 前記柔軟な繊維コア部材が柔軟な金属線、柔軟なガラス繊維又は柔軟なプラスチック繊維から成り、陰極層を形成する前記工程が、真空蒸着、スパッタリング、めっき又は化学蒸着により、カルシウム層、金層、インジウム層、マンガン層、スズ層、鉛層、アルミニウム層、銀層、マグネシウム層、マグネシウム-銀合金層、あるいは第1のカルシウム又はフッ化リチウム二次層と第2のアルミニウム又は銀二次層との組合せを

前記繊維コア部材の周囲に設置することから成り、少なくとも1つの有機放射放出層を形成する前記工程が、真空蒸着又は溶液被覆により、少なくとも1つの重合体層又は少なくとも1つの有機分子含有層を前記陰極層の周囲に設置することから成り、陽極層を形成する前記工程が、スパッタリング、真空蒸着、めっき、化学蒸着又はゾルーゲル被覆により、ITO、酸化スズ、ニッケル又は金層を前記少なくとも1つの有機放射放出層の周囲に設置することから成り、金属接触部材を形成する前記工程が、真空蒸着、スパッタリング、めっき又は化学蒸着によって前記陽極層の外側の第1の部分に接触した金属ストリップを設置するか、あるいは前記陽極層の周囲に金属線を取付けることから成り、かつ封入材料を形成する前記工程が、前記有機放射放出層から放出された可視光又は紫外線による照射にตอบสนองして可視光を放出する蛍光体又は蛍光染料を含有するシリコン又はエポキシ樹脂を溶液被覆することから成る請求項34記載の方法。

【請求項36】 前記第1～第5の被覆区域が、前記第1のスプールから前記第2のスプールに向かって第3、第1、第2、第4及び第5の被覆区域の順序で順次に配列された液体塗布区域から成る請求項35記載の方法。

【請求項37】 陰極層を形成する前記工程が、無電解めっき又は電気めっきによって前記繊維コア部材の周囲に陰極層を設置することから成り、少なくとも1つの有機放射放出層を形成する前記工程が、少なくとも1つの重合体層又は少なくとも1つの有機分子含有層を前記陰極層の周囲に溶液被覆することから成り、陽極層を形成する前記工程が、無電解めっき、電気めっき又はゾルーゲル被覆によって前記少なくとも1つの有機放射放出層の周囲に陽極層を設置することから成り、金属接触部材を形成する前記工程が、無電解めっき又は電気めっきによって前記陽極層の外側の第1の部分に接触した金属ストリップを設置することから成り、かつ封入材料を形成する前記工程が、シリコン又はエポキシ樹脂を溶液被覆することから成る請求項36記載の方法。

【請求項38】 スパッタリング、真空蒸着又は化学蒸着によって陰極層又は陽極層を形成する前記工程に際し、設置すべき材料に対して前記繊維の複数の表面を暴露する工程を更に含む請求項35記載の方法。

【請求項39】 外側に陰極層を有する柔軟な繊維コア部材を第2の手段に巻取るための第1の手段と、第1の被覆区域内において前記陰極層の周囲に少なくとも1つの有機放射放出層を設置するための第3の手段と、第2の被覆区域内において前記少なくとも1つの有機放射放出層の周囲に放射透過性の陽極層を設置するための第4の手段とを含むことを特徴とする柔軟な繊維状有機放射放出素子の連続的製造装置。

【請求項40】 第3の被覆区域内において繊維コア部材の周囲に陰極層を形成するための第5の手段と、第5の被覆区域内において前記陽極層の周囲に封入材料を形

成するための第6の手段とを更に含む請求項39記載の装置。

【請求項41】 第1のスプールと、第2のスプールと、第1の電極層の周囲に少なくとも1つの有機放射放出層を設置するための有機層被覆室と、前記少なくとも1つの有機放射放出層の周囲に第1の電極層を設置するための、繊維の複数の側面を被覆し得る第1の電極被覆室とを含むことを特徴とする柔軟な繊維状有機放射放出素子の連続的製造装置。

10 【請求項42】 前記有機層被覆室が少なくとも1個の真空蒸着用供給源、有機液体浴又は有機液体分配ノズルを収容し、かつ前記第1の電極被覆室が少なくとも1個の真空蒸着用供給源、少なくとも1個のスパッタリングターゲット又は液体金属浴を収容すると共に、前記装置が、少なくとも1個のスパッタリングターゲット、少なくとも1個の真空蒸着用供給源、又は繊維の複数の側面を被覆し得る液体金属浴を収容した第2の電極被覆室と、液体浴又は液体分配ノズルを収容した封入材料被覆室とを更に含む請求項41記載の装置。

20 【請求項43】 前記第1及び第2の電極被覆室が、前記被覆室の周囲に配置された複数のスパッタリングターゲット又は真空蒸着用供給源、あるいは前記繊維を巻取って前記繊維の全ての側面をスパッタリングターゲット又は真空蒸着用供給源に暴露するための少なくとも1個のブリーを含む請求項42記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】本発明は発光素子に関するものであって、更に詳しく言えば、有機発光ダイオードに関する。

30 【0002】エレクトロルミネセンス(EL)素子は、60年以上も前から知られていた。エレクトロルミネセンス素子1の略図を図1に示す。EL素子1は、賦活剤イオン(たとえば、Mn)を添加した無機蛍光体層3(たとえば、Zn)を含んでいる。蛍光体層3は、2つの絶縁層5及び6の間に挟まれている。絶縁層5及び6の外側には、陰極7及び陽極8がそれぞれ配置されている。

40 【0003】EL発光は次のようにして起こる。陽極8と陰極7との間に印加された電圧が閾値を越えると、高い電界で支援されたトンネル効果によって蛍光体層3と絶縁層5、6との間の界面状態から電子が注入される。(矢印によって示された)注入電子は、衝突励起機構によって蛍光体層3中の賦活剤を励起する。次に、励起された賦活剤は基底状態への放射遷移を行って光を放出する。電子は蛍光体層3と絶縁層5との間の界面から蛍光体層3と絶縁層6との間の界面まで伝導帯中を移動し、そこにおいて捕捉されて分極を引起す。交流電圧波の極性が逆転すると、蛍光体層中においては反対方向に沿って同じ過程が起こる。このように、印加された電界の下で蛍光体の電子帯中を移動する電子との衝突に基づ

き、無機蛍光体中の賦活剤イオンから光の放出が起こる。

【0004】たとえば米国特許第6074071、5485355及び5876863号明細書中に記載されているごとく、柔軟な繊維状エレクトロルミネセンス光源は当業界において公知である。しかるに、これらのEL素子は多くの照明用途にとって十分な輝度を達成することができない。

【0005】化学発光に基づく繊維光源もまた公知である。これらの素子は、それをねじることによって繊維中に含まれる2種の化学物質を接触させた場合に光を放出する。それらの化学物質の化学反応によって光が放出されるのであって、かかる化学反応は数時間にわたって進行する。しかしながら、このような従来の化学発光性繊維光源も十分な輝度を生じることがなく、かつ数時間程度という極めて短い寿命しか有していない。

【0006】それに対し、有機発光素子(OLED)は約10年前に知られたものである。これらの素子は、EL素子とは根本的に異なるやり方で動作する。図2はOLED11の略図である。OLED11は、平らなシート状の光透過性基板19上に形成された2つの電極(たとえば、陰極17及び光透過性陽極18)の間に配置された有機放射放出層(organic radiation emitting layer)13を含んでいる。有機放射放出層13は、陽極と陰極との間に電圧が印加されると光を放出する。たとえば、有機放射放出層13は陰極17及び陽極18と直接に接触した重合体層から成り得る。層13、17及び18の間には、電極から有機層への電荷移動を防止するための絶縁層が存在しない。電源14から電圧を印加すると、陰極17から有機層13中に電子が直接に注入され、また陽極18から有機層13中に正孔が直接に注入される。これらの電子及び正孔は有機層13中を移動し、やがて再結合して励起分子又は励起子を生成する。かかる励起分子又は励起子は、消滅する際に放射(すなわち、可視光又は紫外線)を放出する。このようにOLED11は、EL素子の場合のように電子による賦活剤イオンの励起に基づくのではなく、放射放出層中への電子及び正孔の直接注入に基づく電子-正孔再結合によって(図2中の矢印で示された)放射を放出する。

【0007】OLED素子は、EL素子又は化学発光素子よりも遥かに輝度が高い。しかしながら、平らなシート状の基板上に形成された平板状のOLED素子は、一般にEL素子又は化学発光素子のように柔軟でない。これまでにも、OLED素子において高度の機械的柔軟性を達成しようという試みが行われてきた。たとえば、米国特許第5844363号明細書及び「ネイチャー(nature)」1992年6月11日号の第357巻477頁に収載された論文には、基板19として使用される柔軟かつ平坦な光透過性プラスチックPETシート上に形成されたOLED素子11が記載されている。しかるに、こ

うして得られたOLED11は放射放出層13中への水及び(又は)酸素の浸透のために非実用的な短い寿命を有している。水及び(又は)酸素の浸透を排除するため、プラスチックシート19に遮断層(たとえば、SiO₂及びSi₃N₄)を追加することが試みられた。しかしながら、かかる遮断層が長寿命の素子を生み出すことはなかった。別のアプローチは、極めて薄いガラスシート基板19上にOLED11を作製することによって素子に中等度の柔軟性を付与するというものである。しかしながら、薄いガラスシート基板は中等度の柔軟性を有するだけであって、安い原価や連続加工のためには役立たない。本発明は、上記のごとき問題を解消又は少なくとも低減させることを目的とする。

【0008】

【発明の概要】本発明の一側面に従えば、外側に第1の電極を有する繊維コアと、第1の電極の外面上に配置された少なくとも1つの有機放射放出層と、有機放射放出層上に配置された放射透過性の第2の電極とを含むことを特徴とする繊維状の有機放射放出素子が提供される。

【0009】本発明の別の側面に従えば、外面を有する柔軟で細長いコア部材と、コア部材の外面を包囲する内面を有する陰極と、陰極の外面を包囲しながらそれに接触する内面を有する少なくとも1つの非平面状有機放射放出層と、少なくとも1つの有機放射放出層の外面を包囲しながらそれに接触する内面を有する放射透過性の陽極と、陽極の外面の第1の部分に接触した第1の表面を有する金属接触部材と、陰極及び金属接触部材に対して電気的に接続された電源とを含むことを特徴とする柔軟な繊維状の有機放射放出素子が提供される。

【0010】本発明の更に別の側面に従えば、外側に第1の電極層を有するコアを形成する工程と、第1の電極層の周囲に少なくとも1つの有機放射放出層を設置する工程と、有機放射放出層の周囲に第2の電極層を設置する工程と、第1及び第2の電極層に対して電源を電気的に接続する工程とを含むことを特徴とする柔軟な有機放射放出素子の製造方法が提供される。

【0011】本発明の更に別の側面に従えば、外側に第1の電極層を有する柔軟な繊維コア部材を第1のスプールから第2のスプールに巻取る工程と、第1の被覆区域内において第1の電極層の周囲に少なくとも1つの有機放射放出層を設置する工程と、第2の被覆区域内において少なくとも1つの有機放射放出層の周囲に第2の電極層を設置する工程と、第2のスプールから被覆コアを巻出しながら被覆コアを複数の柔軟な繊維断片に分割する工程と、少なくとも第1の繊維断片上にある第1及び第2の電極層に対して電源を電気的に接続する工程とを含むことを特徴とする柔軟な繊維状有機放射放出素子の連続的製造方法が提供される。

【0012】本発明の更に別の側面に従えば、外側に陰極層を有する柔軟な繊維コア部材を第2の手段に巻取る

ための第1の手段と、第1の被覆区域内において陰極層の周囲に少なくとも1つの有機放射放出層を設置するための第3の手段と、第2の被覆区域内において少なくとも1つの有機放射放出層の周囲に放射透過性の陽極層を設置するための第4の手段とを含むことを特徴とする柔軟な繊維状有機放射放出素子の連続的製造装置が提供される。

【0013】本発明の更に別の側面に従えば、第1のスプールと、第2のスプールと、第1の電極層の周囲に少なくとも1つの有機放射放出層を設置するための有機層被覆室と、少なくとも1つの有機放射放出層の周囲に第1の電極層を設置するための、繊維の複数の側面を被覆し得る第1の電極被覆室とを含むことを特徴とする柔軟な繊維状有機放射放出素子の連続的製造装置が提供される。

【0014】本発明のその他の特徴及び利点は、好適な実施の態様に関する以下の詳細な説明及び添付の図面を参照することによって自ずから明らかとなる。

【0015】

【好適な実施の態様の詳細な説明】本発明者等は、高輝度のOLED発光素子が繊維状又は管状の形状を有する場合、それに柔軟性を付与し得ることを発見した。かかるOLED素子は、EL素子又は化学発光素子よりも遥かに高い輝度を有する。かかるOLED発光素子はまた、化学発光素子よりも遥かに長い固有寿命を有している。更にまた、図2に示された従来の平板状OLED素子11と異なり、繊維状又は管状のOLED素子は柔軟性を維持しながら防湿性を向上させることができる。これは、外側に水分/空気遮断層を追加するか、かつ（あるいは）繊維コアの周囲に水分及び空気不透過性の外部電極を形成することによって達成することができる。

「繊維」という用語は、横断面の直径（円形でない横断面については幅又は高さ）よりも遥かに大きい長さを有する柔軟な形状を意味する。本発明の好適な実施の態様に従えば、「繊維」という用語は、比較的小さい曲率半径（たとえば、10cm以下の曲率半径）を有する曲線を成すように屈曲させ得ると共に、比較的大きい長さ/直径比（たとえば、10:1以上の長さ/直径比）を有する柔軟な形状を意味する。更にまた、曲率半径が1cmより小さくかつ長さ/直径比が100:1以上であれば最も好ましい。

【0016】図3は、本発明の好適な実施の態様に係わる柔軟な繊維状有機放射放出素子21（たとえば、OLED発光素子）を示している。図4は、図3中の線A-A'に関する正面断面図である。「放射」という用語は、可視光と共に紫外線（IR）及び赤外線（UV）をも含んでいる。繊維状有機放射放出素子21は、外側に第1の電極27を有する繊維コアと、第1の電極27の外面上に配置された少なくとも1つの有機放射放出層23と、少なくとも1つの有機放射放出層23上に配置

された放射透過性の第2の電極28とを含んでいる。第1の電極27は陰極であり得る一方、第2の電極28は光透過性の陽極であり得る。とは言え、電極27及び28の極性は逆であってもよい。すなわち、電極27が陽極でありかつ電極28が陰極であってもよい。好ましくは、電極28の内面が少なくとも1つの有機放射放出層23の外面を包囲しながらそれに接触しており、また少なくとも1つの有機放射放出層23の内面が電極27の外面を包囲しながらそれに接触している。かかる2つの電極27及び28と有機放射放出層23とがOLED素子を構成する。

【0017】本発明の好適な実施の一態様に従えば、繊維コアは柔軟な繊維コア部材22とその外面上に配置された第1の電極27とから成り得る。好ましくは、繊維コア部材22は非平面状の外表面（たとえば、円形の外表面）を有しており、また第1の電極27は繊維コア部材22の外表面全体を取巻いて形成されている。この場合、電極27も非平面状の外表面（たとえば、円形の外表面）を有することになる。本発明の別の好適な実施の態様に従えば、繊維コア部材22を省略し、そして繊維コア全体を第1の電極27（たとえば、細長い繊維の形状を有する金属電極）から構成することもできる。かかる電極27は、中空であっても中実であってもよい。かかる電極は、非平面状の外表面（たとえば、円形の外表面）を有することが好ましい。

【0018】柔軟なOLED素子21はまた、陰極27及び陽極28に対して電気的に接続された電源24をも含んでいる。電源24は、小型電池のごとき電圧源であってもよいし、あるいはソケットに挿入されるプラグであってもよい。電源24は、図3に示されるごとく、リード線127及び128によって陰極27及び陽極28に接続される。電源はまた、ユーザが素子21を点滅するためのスイッチ及び（又は）電位差計のごとき輝度調節器をも含むことができる。

【0019】本発明の好適な実施の一態様に従えば、繊維状素子21はまた、放射透過性の陽極25の外表面の第1の部分に接触した金属接触部材25をも含んでいる。接触部材25の目的は、繊維状素子21の長さ方向に沿った電圧降下を低減させることにある。なぜなら、酸化インジウムスズ（ITO）のごとき放射透過性の陽極材料は所望の電圧降下値を得るのに十分なだけの高い導電率を有しないことがあるからである。接触部材25は、図3に示されるごとく陽極28の外表面の一部に接触した金属ストリップであってもよいし、あるいは図5に示されるごとく陽極28の外表面の周囲に巻付けられた（すなわち、外表面の全周を取巻く）金属線125であってもよい。かかる金属線は、放射透過性の陽極を通して放射を放出させるのに十分な量の陽極表面を露出させるの十分な程度に細いものである。

【0020】所望ならば、OLED素子21はまた、図

3～5に示されるごとく（図5には切欠き状態で示されている）、随意の放射透過性水分及び（又は）空気遮断層26並びに（あるいは）随意の放射透過性封入材料29を含んでいてもよい。遮断層26の内面は陽極28の外表面を包囲しており、また封入材料29の内面は（遮断層26が存在する場合）は遮断層26の外表面又は陽極28の外表面を包囲している。

【0021】図4には繊維状の有機発光素子21が円形の横断面を有するものとして示されているが、素子21はその他の任意所望の横断面を有し得る。たとえば、素子21は卵形の横断面、多角形の横断面、又は円形、卵形及び多角形の横断面の組合せを有し得る。図6は正方形の横断面を有する繊維状の有機発光素子121を示しているが、これは多角形の横断面の一例である。図4及び6の実施の態様においては、層23は層27を完全に包囲し、かつ層28は層23を完全に包囲している。図7は、組合せ型の横断面を有する繊維状の有機発光素子221を示している。図7の実施の態様においては、層23は層27を部分的に包囲し、かつ層28は層23を部分的に包囲している（すなわち、上層が下層の少なくとも1つの湾曲した外表面を包囲している）。図3～7に示されるごとく、素子21、121及び221は細長い繊維状の形状を有して、シート状を成す平坦な光透過性素子基板を含んでいない。有機層23は、繊維コア22/27の平坦な側面上に形成されるのではなく、繊維コア22/27を完全に又は部分的に包囲していることが好ましい。素子21、121及び221の直径（非円形の横断面については高さ又は幅）は、約1ミクロンないし約2mmの範囲内にあることが好ましく、さらに好適には、10ミクロンないし0.1mmの範囲内にあることが好ましい。

【0022】OLED素子21、121及び221の構成要素22、23、25、26、27、28及び29は、任意適宜の材料から成り得る。たとえば、これらの構成要素は次のような材料から成り得る。十分なコア部材22が存在する場合、それは柔軟http://www.asahi.com/international/update/1010/005.htmlな金属線（たとえば、アルミニウム、銅又は銅線）、柔軟なガラス繊維あるいは柔軟なプラスチック繊維から成り得る。コア部材の直径（非円形の横断面については高さ又は幅）は、約1ミクロンないし約10mmの範囲内にあることが好ましく、さらに好適には、10ミクロンないし0.1mmの範囲内にあることが好ましい。

【0023】陽極28及び陰極27が有機放射放出層23中に電荷キャリア（すなわち、正孔及び電子）を注入すると、それらのキャリアは再結合して励起分子又は励起子を生成する。かかる励起分子又は励起子が消滅する際に光が放出される。かかる分子又は励起子によって放出される放射の波長（すなわち、可視光の色あるいは紫外線又は赤外線の波長）は、分子又は励起子の励起状態

と基底状態とのエネルギー差に依存する。通例、印加電圧は約3～10ボルトであるが、30ボルト又はそれ以上にも達し得る。また、外部量子効率（放出光子/注入電子）は0.01～5%の範囲内にあるが、10%、20%、30%又はそれ以上にも達し得る。有機放射放出層23は約50～約500ナノメートルの厚さを有することが好ましく、また電極27及び28の各々は約100～約10000ナノメートルの厚さを有することが好ましい。

【0024】陰極27は、一般に、比較的低い電圧で陰極から電子が放出されるように小さい仕事関数値を有する材料から成っている。陰極27は、たとえば、カルシウムあるいは金、インジウム、マンガ、スズ、鉛、アルミニウム、銀、マグネシウム又はマグネシウム/銀合金のごとき金属から成り得る。あるいはまた、電子注入を向上させるために陰極を2つの二次層から構成することもできる。その実例としては、（層23に隣接した）LiFのより薄い二次層と（コア部材22に隣接した）アルミニウム又は銀のより厚い二次層とから成るもの、あるいは（層23に隣接した）カルシウムのより薄い二次層と（コア部材22に隣接した）アルミニウム又は銀のより厚い二次層とから成るものが挙げられる。LiF二次層は、1つ又は2つの単分子層（すなわち、原子層）に相当する厚さを有し得る。

【0025】陽極28は、大きい仕事関数値を有する材料から成るのが通例である。陽極28は、有機放射放出層23内で生じた光が有機放射放出素子21の外部に放出され得るように透明であることが好ましい。陽極28は、たとえば、酸化インジウムスズ（ITO）、酸化スズ、ニッケル又は金から成り得る。電極27及び28は、たとえば真空蒸着（evaporation）、スパッタリング及び化学蒸着のごとき通常の蒸着技術によって形成することができ、またITOのごとき金属酸化物層については無電解めっき、電気めっき及びゾル-ゲル法のごとき液体被覆技術によって形成することができる。

【0026】接触部材25及び125は、任意の導電性金属（たとえば、アルミニウム又は銅）から成り得る。水分遮断層26は、有機層23中への水分の浸透を防止する任意の材料（たとえば、SiO₂、Si₃N₄又はオキシ窒化ケイ素）から成り得る。封入材料26はシリコン又はエポキシ樹脂から成り得る。所望ならば、封入材料26に蛍光体又は蛍光染料のごとき発光材料を添加することができる。かかる発光材料は、有機放射放出層23から放出される第2のより短い波長の可視光又は紫外線による照射に反応して、第1のより長い波長を有する可視光を放出する。たとえば、かかる発光材料は層23からの入射紫外線又は青色光に反応してそれぞれ黄色光又は白色光を放出することがある。青色光と黄色光との混合物は、観察者にとって白色光に見える。このようにすれば、層23が白色光を放出しない場合でも、素子

21は観察者にとって白色光を放出するように見える。かかる素子はまた、所望ならば、白色以外の任意の色の光を放出することができる。

【0027】使用し得る蛍光体材料の実例としては、ガーネット型構造を成して結晶化する $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) 格子中に添加されたセリウムに基づく蛍光体が挙げられる。具体例としては、 $(Y_{1-x-y}Gd_xCe_z)_3Al_5O_{12}$ (YAG:Gd, Ce)、 $(Y_{1-x}Ce_x)_3Al_5O_{12}$ (YAG:Ce)、 $(Y_{1-x}Ce_x)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ (YAG:Ga, Ce)、 $(Y_{1-x-y}Gd_xCe_z)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ (YAG:Gd, Ga, Ce)及び $(Gd_{1-x}Ce_x)Sc_2Al_3O_{12}$ (GSAG) が挙げられる。かかるYAG蛍光体は、一般に $(Y_{1-x-y}Gd_xCe_z)_3(Al_{1-y}Ga_y)_5O_{12}$ (式中、 $x+y \leq 1$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 1$ 、かつ $0 \leq z \leq 1$ である)として記述することができる。発光バンドのピークの位置は、上記の蛍光体に伴って大幅に変化する。ガーネット型組成に応じ、 Ce^{3+} 発光はルミネセンス効率の顕著な低下なしに緑色(約540nm、YAG:Ga, Ce)から赤色(約600nm、YAG:Gd, Ce)にまで調整することができる。従って、有機放射放出素子21から放出される青色光又は紫外線と共に適当な蛍光体材料又は蛍光体材料ブレンドを使用すれば、広範囲の色温度に対応した白色の視界を生み出すことができる。すなわち、かかる蛍光体及び有機放射放出素子を使用することにより、通常の蛍光灯に極めて近似した色、CRI及び輝度を有する大面積の白色光エレクトロルミネセンスパネル状の光源を製造することができる。

【0028】更にまた、2種以上の蛍光体材料を組合わせて有機放射放出素子と共に使用することにより、様々な色、色温度及び演色指数を達成することもできる。使用し得るその他の蛍光体は、アニール・デュガル及びアロー・スリヴァスタヴァ(Anil Duggal & Alok Srivastava)の名義で1999年12月22日に提出された、「発光性表示装置及び製造方法」と称する米国特許出願第09/469702号明細書中に記載されているが、その内容は引用によって本明細書中に組込まれる。適当な赤色発光無機蛍光体の実例は $SrB_4O_7:Sm^{3+}$ であって、式中においてコロンの続く Sm^{3+} は賦活剤を表わしている。この蛍光体は、600nmより短い波長の可視光の大部分を吸収し、そして650nmより長い波長を有する濃赤色の線として光を放出する。適当な緑色発光無機蛍光体の実例は $SrGa_2S_4:Eu^{2+}$ である。この蛍光体は、500nmより短い波長の光を吸収し、そして535ナノメートルに最大発光ピークを有している。適当な青色発光無機蛍光体の実例は $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{2+}$ である。 $BaMg_2Al_{16}O_{27}:Eu^{2+}$ は、430nmより短い波長の光の大部分を吸収し、そして450nmに最大発光ピークを有している。発光材料として使用し得る有機染料の実例としては、クマリン

460(青色)、クマリン6(緑色)及びナイルレッドが挙げられる。

【0029】有機放射放出素子21はまた、効果的な色の混合及び輝度の均一性を達成するため、 TiO_2 、 Al_2O_3 又は SiO_2 のごとき散乱粒子から成る随意的放射散乱層を含むこともできる。かかる散乱粒子は、封入材料29中に混入することもできるし、あるいは所望ならば独立した層として封入材料29上に設置することもできる。

【0030】本発明の実施の態様においては、各種の有機放射放出層23を使用することができる。かかる有機放射放出層は、少なくとも1つの重合体層又は少なくとも1つの有機分子含有層から成り得る。

【0031】好適な実施の一態様に従えば、有機放射放出層23は単一の層から成る。有機放射放出層23は、たとえば、ルミネセンスを示す共役重合体、電子輸送分子及び発光材料を添加した正孔輸送重合体、又は正孔輸送分子及び発光材料を添加した不活性重合体から成り得る。また、有機放射放出層23はルミネセンスを示す小さな有機分子の非晶質フィルムから成っていてもよく、かかるフィルムにはルミネセンスを示すその他の分子を添加することもできる。

【0032】本発明のその他の好適な実施の態様に従えば、有機放射放出層23は正孔注入、正孔輸送、電子注入、電子輸送及びルミネセンスの機能を果たす2つ以上の二次層から成る。機能する素子を得るために必要なのは発光層のみである。とは言え、追加の二次層は一般に正孔及び電子が再結合して光を生じるための効率を向上させる。従って有機放射放出層23は、たとえば、正孔注入用二次層、正孔輸送用二次層、ルミネセンス用二次層及び電子注入用二次層を含む1〜4の二次層から成り得る。また、1つ以上の二次層が正孔注入(hole injection)、正孔輸送(hole transport)、電子注入(electron injection)、電子輸送(electron transport)及びルミネセンス(luminescence)のごとき2つ以上の機能を果たす材料から成っていてもよい。

【0033】以下、図4に示されるごとく有機放射放出層23が単一の層から成る好適な実施の態様について説明を行う。実施の一態様に従えば、有機放射放出層23は共役重合体(conjugated polymer)から成る。「共役重合体」という用語は、重合体の主鎖に沿って非局在化 π 電子系を含む重合体を意味する。かかる非局在化 π 電子系は重合体に半導電性を付与し、それにより重合体主鎖に沿って高い移動度で正及び負電荷キャリアを支持する能力を付与する。かかる重合体膜は、電極間に電界を印加した場合に重合体中に電荷キャリアが注入されて重合体から光が放出されるようにするため、十分に低い濃度の外来電荷キャリアを有している。共役重合体は、たとえば、ジャーナル・オブ・モレキュラー・エレクトロニクス(Journal of Molecular Electronics)の第4巻

(1988年)の37~46頁に収載されたアール・エッチ・フレンド(R.H. Friend)の論文に記載されている。

【0034】電圧を印加すると光を放出する共役重合体の一例は、PPV〔ポリ(p-フェニレンビニレン)〕である。PPVは約500~690ナノメートルのスペクトル範囲内の光を放出すると共に、熱亀裂及び応力誘起亀裂に対して良好な抵抗性を有している。適当なPPVフィルムは、通例、約100~1000ナノメートルの厚さを有している。かかるPPVフィルムは、PPVの前駆体のメタノール溶液を基体上に回転塗布してから真空炉内で加熱することによって形成することができる。

【0035】PPVの発光特性を維持しながら、PPVに様々な改質を施すことができる。たとえば、PPVのフェニレン環は所望に応じてアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子及びニトロ基の中から互いに独立に選ばれた1個以上の置換基を有することができる。本発明の実施の態様においてはまた、PPVから誘導されたその他の共役重合体を使用することもできる。かかるPPV誘導体の実例としては、(1)フェニレン環を縮合環系で置換すること(たとえば、フェニレン環をアントラセン又はナフタレン環系で置換すること)によって誘導された重合体(これらの代替環系もまた、フェニレン環に関連して上記に記載されたような種類の1個以上の置換基を有することができる)、(2)フェニレン環を複素環系(たとえば、フラン環)で置換することによって誘導された重合体(かかるフラン環もまた、フェニレン環に関連して上記に記載されたような種類の1個以上の置換基を有することができる)、及び(3)各々のフェニレン環又はその他の環系に付随するビニレン基の数を増加させることによって誘導された重合体が挙げられる。上記のごとき誘導体は異なるエネルギーギャップを有しているため、所望の色範囲内の光を放出する有機放射放出層23を形成する際に融通性を付与することができる。発光性の共役重合体に関する追加の情報は米国特許第5247190号明細書中に記載されているが、その内容は引用によって本明細書中に組込まれる。

【0036】適当な共役重合体のその他の実例としては、2,7-置換-9-置換フルオレン並びに9-置換フルオレン低重合体及び重合体のごときポリフルオレン類が挙げられる。ポリフルオレン類は、一般に、良好な熱安定性及び化学安定性並びに高い固体蛍光量子収量を有している。かかるフルオレン類、低重合体及び重合体の9位置は、1個以上の硫黄、窒素、酸素、リン又はケイ素ヘテロ原子を有し得る2個のヒドロカルビル基、フルオレン環上の9-炭素を用いて形成されたC₁₀環構造又は1個以上の硫黄、窒素若しくは酸素ヘテロ原子を含有しながら9-炭素を用いて形成されたC₁₀環構造、あるいはヒドロカルビルデン基で置換されていても

よい。更にまた、実施の一態様に従えば、フルオレンの2及び7位置がアリール基で置換されると共に、該アリール基は架橋又は連鎖延長の可能な基あるいはトリアルキルシロキシ基で置換されていてもよい。フルオレン重合体及び低重合体においては、2及び7'位置が置換されていてもよい。フルオレン低重合体及び重合体の単量体単位は、2及び7'位置において互いに結合している。2,7'-アリール-9-置換フルオレン低重合体及び重合体同士を更に反応させれば、末端の2,7'-アリール基上に位置する(架橋又は連鎖延長の可能な)随意の基が連鎖延長又は架橋を受けることによって更に高分子量の重合体を生成させることができる。

【0037】上記のごときフルオレン類及びフルオレン低重合体又は重合体は、通常の有機溶剤中に容易に溶解し得る。それらは、回転塗布、吹付塗り、漬け塗り及びローラ塗りのごとき通常の技術によって薄膜又は被膜に加工することができる。硬化後には、かかる膜は通常の有機溶剤に対する抵抗性及び高い耐熱性を示す。かかるポリフルオレン類に関する追加の情報は米国特許第5708130号明細書中に記載されているが、その内容は引用によって本明細書中に組込まれる。

【0038】本発明の実施の態様に従って使用し得るその他の適当なポリフルオレン類としては、青色のエレクトロルミネッセンスを示すポリ(フルオレン)共重合体〔たとえば、ポリ(フルオレン-アントラセン)共重合体〕が挙げられる。これらの共重合体は、2,7-ジブプロモ-9,9-ジ-*n*-ヘキシルフルオレン(DHF)のごときポリフルオレンサブユニットと、9,10-ジブプロモアントラセン(ANT)のごとき別のサブユニットとを含んでいる。DHF及びANTから成る高分子量の共重合体は、ニッケルを媒介として対応するアリールジブプロミドを共重合させることによって調製することができる。最終重合体の分子量は、重合の様々な段階において末端キャッピング用試薬である2-ブプロモフルオレンを添加することによって制御することができる。かかる共重合体は、400℃を越える分解温度によって示されるごとくに熱安定性を有し、かつテトラヒドロフラン(THF)、クロロホルム、キシレン及びクロロベンゼンのごとき通常の有機溶剤中に可溶である。それらは約455nmの波長を有する青色の光を放出する。かかるポリフルオレン類に関する追加の情報は、アドバンスト・マテリアルズ(Adv.Mater.)の第10巻(1998年)の993~997頁に収載されたグリット・クラマー(Gerrit Klamer)等の論文「ジ-*n*-ヘキシルフルオレン及びアントラセンから誘導された色彩堅牢性の青色発光ランダム共重合体」中に記載されているが、その内容は引用によって本明細書中に組込まれる。

【0039】図4に示されるような単一層の素子に関する別の実施の態様に従えば、有機放射放出層23は分子的にドーブされた重合体から成る。分子的にドーブされ

た重合体とは、通例、不活性重合体結合剤中に分子的に分散させた電荷輸送分子の二元固溶体から成るものである。電荷輸送分子は、正孔及び電子がドーブ重合体中を移動して再結合する能力を高める。不活性重合体は、利用可能なドーバント材料及びホスト重合体結合剤の機械的性質に関して数多くの選択肢を与える。

【0040】分子的にドーブされた重合体の一例は、正孔輸送分子であるN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン(TPD)及び発光材料であるトリ

ス(8-キノリノラト)アルミニウム(III)(Alq)を分子的にドーブしたポリ(メチルメタクリレート)(PMMA)である。TPDは 10^{-3} cm²/ボルト・秒の高い正孔ドリフト移動度を有する一方、Alqは発光特性に加えて電子輸送特性を有する発光性の金属錯体である。

【0041】ドーピング濃度は通例約50%である一方、TPDとAlqとのモル比はたとえば約0.4~1.0の範囲内で変化し得る。ドーブPMMAのフィルムを調製するためには、適当量のTPD、Alq及びP

MMAを含有するジクロロエタン溶液を混合し、そしてこの溶液を所望の基体〔たとえば、酸化インジウムスズ(ITO)電極〕上に漬け塗りすればよい。ドーブPMMA層の厚さは、通例約100ナノメートルである。電圧の印加によって賦活された場合、緑色の発光が生じる。かかるドーブ重合体に関する追加の情報は、アブライド・フィジックス・レターズ(Appl. Phys. Lett.)の第61巻(1992年)の761~763頁に収載されたジュンジ・キド(Junji Kido)等の論文「分子的にドーブされた重合体に基づく有機エレクトロルミネセンス素子」中に記載されているが、その内容は引用によって本明細書中に組込まれる。

【0042】図8に示された本発明の別の好適な実施の態様に従えば、有機放射放出層23は2つの二次層から成っている。第1の二次層123は正孔輸送特性、電子輸送特性及び発光特性を示すものであって、陰極27に隣接して配置される。第2の二次層223は正孔注入用二次層として役立つものであって、陽極28に隣接して配置される。第1の二次層123は、電子輸送分子及び発光材料(たとえば、染料又は重合体)を添加した正孔輸送重合体から成る。正孔輸送重合体は、たとえばポリ(N-ビニルカルバゾール)(PVK)から成り得る。電子輸送分子は、たとえば2-(4-ビフェニル)-5-(4-tert-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール(PBD)から成り得る。発光材料は、発光色を変化させるための発光中心として役立つ小さな分子又は重合体から成るのが通例である。たとえば、発光材料は有機染料であるクマリン460(青色)、クマリン6(緑色)又はナイルレッドから成り得る。これらの混合物の薄膜を形成するためには、様々な量のPVK、電

子輸送分子及び発光材料を含有するクロロホルム溶液を回転塗布すればよい。たとえば、適当な混合物は100重量%のPVK、40重量%のPBD、及び0.2~1.0重量%の有機染料から成る。

【0043】第2の二次層223は正孔注入用二次層として役立つものであって、たとえばバイエル・コーポレーション(Bayer Corporation)から入手可能なポリ(3, 4)エチレンジオキシチオフェン/ポリスチレンスルホネート(PEDT/PSS)から成り得る。この材料は、回転塗布のごとき通常の方法によって設置することができる。電子輸送分子及び発光材料を添加した正孔輸送重合体に関する追加の情報は、IEEE・トランザクションズ・オン・エレクトロン・デバイス(IEEE Trans. on Elec. Devices)の第44巻(1997年)の1269~1281頁に収載されたチュン・チー・ウー(Chung-Chih Wu)等の論文「二極性キャリア輸送能力を有する単一層のドーブ重合体薄膜を使用した効率的な有機エレクトロルミネセンス素子」中に記載されているが、その内容は引用によって本明細書中に組込まれる。

【0044】図9に示された本発明の別の好適な実施の態様に従えば、有機放射放出層23は発光性二次層から成る第1の二次層323と正孔輸送用二次層から成る第2の二次層423とを含んでいる。正孔輸送用二次層423は、たとえば容易かつ可逆的に酸化可能な芳香族アミンから成り得る。かかる発光性二次層及び正孔輸送用二次層の一例は、アブライド・フィジックス・レターズ(Appl. Phys. Letters)の第73巻(1998年)の629~631頁にエイ・ダブリュー・グライス(A.W. Grice)等の論文「青色発光重合体ダイオードの高い輝度及び効率」中に記載されているが、その内容は引用によって本明細書中に組込まれる。この論文中に記載された素子は、ITO電極28とカルシウム電極27との間に挟まれた2つの重合体層を含んでいる。ITO電極28に隣接した重合体層423は正孔輸送層であって、重合トリフェニルジアミン誘導体(ポリTPD)から成っている。カルシウム電極27に隣接した青色発光重合体層323は、ポリ(9, 9-ジオクチルフルオレン)である。

【0045】図10に示された本発明の別の好適な実施の態様に従えば、有機放射放出層23は発光特性及び正孔輸送特性を示す第1の二次層523と電子注入特性を示す第2の二次層623とから成っている。第1の二次層523はポリシランから成り、また第2の二次層623はオキサジアゾール化合物から成る。このような構造は紫外(UV)光を生み出す。

【0046】ポリシランは、各種のアルキル及び(又は)アリアル側基で置換された線状のケイ素(Si)主鎖から成る重合体である。 π 共役重合体と異なり、ポリシランは重合体の主鎖に沿って非局在化 σ 共役電子を有する準一次元系の材料である。一次元的なダイレクトギ

アップ特性を有するため、ポリシランは紫外域において高い量子効率を有する鮮鋭なホトルミネセンスを示す。適当なポリシランの実例としては、ポリ(ジ-n-ブチルシラン)(PDBS)、ポリ(ジ-n-ペンチルシラン)(PDPS)、ポリ(ジ-n-ヘキシルシラン)(PDHS)、ポリ(メチルフェニルシラン)(PMP S)及びポリ[ビス(p-ブチルフェニル)シラン](PBPS)が挙げられる。ポリシラン二次層523は、たとえばトルエン溶液から回転塗布によって形成することができる。電子注入用二次層623は、たとえば2,5-ビス(4-ピフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(BBD)から成り得る。UV発光性ポリシラン有機放射放出層に関する追加の情報は、シン・ソリッド・フィルムズ(Thin Solid Films)の第331巻(1998年)の64~70頁に収載されたヒロユキ・スズキ(HiroYuki Suzuki)等の論文「ポリシランからの近紫外エレクトロルミネセンス」中に記載されているが、その内容は引用によって本明細書中に組込まれる。

【0047】図11に示された本発明の別の好適な実施の態様に従えば、有機放射放出層23は正孔注入用二次層723、正孔輸送用二次層823、発光性二次層923、及び電子注入用二次層1023から成っている。正孔注入用二次層723及び正孔輸送用二次層823は、再結合領域に正孔を効率的に供給する。電子注入用二次層1023は、再結合領域に電子を効率的に供給する。

【0048】正孔注入用二次層723は、たとえば無金属フタロシアニン又は含金属フタロシアニンのときボルフィリン化合物から成り得る。正孔輸送用二次層823は、正孔輸送性の芳香族第三級アミンから成り得る。ここで言う芳香族第三級アミンとは、炭素原子にのみ結合された少なくとも1個の3価窒素原子を含有すると共に、それらの炭素原子の少なくとも1個が芳香環の構成員であるような化合物を指す。発光性二次層923は、たとえば、青色の波長において発光する混合配位子アルミニウムキレートから成り得る。その実例はビス(R-8-キノリノラト)(フェノラト)アルミニウム(III)キレートであって、この場合のRはアルミニウム原子に3個以上の8-キノリノラト配位子が結合するのを阻止するために選ばれた8-キノリノラト核の環状置換基である。電子注入用二次層1023は、アルミニウムのトリスキレートのごとき金属オキシノイド電荷受容性化合物から成り得る。かかる4層材料及び素子に関する追加の情報は米国特許第5294870号明細書中に記載されているが、その内容は引用によって本明細書中に組込まれる。

【0049】層23は上記の例のみに限定されるわけではなく、任意の数の所望二次層から成り得ることを理解すべきである。有機放射放出層23は、1種以上の所望の色を有する光を放出する有機放射放出素子21を設計するために使用することができる。たとえば、有機放射

放出素子21は紫外線、青色光、緑色光、赤色光、及びその他任意の所望の色の光を放出することができる。

【0050】素子21は、上記のごとき蛍光体又は蛍光染料の使用あるいは色の混合によって白色光(又はその他の任意所望の色の光)を放出することができる。色の混合によって所望の光を得るためには、相異なる色の光を放出する少なくとも2つの有機発光層23が使用される。たとえば、素子21が赤色、緑色及び青色の有機発光層を含むか、あるいは橙色及び青色の有機発光層23を含む場合、それは白色光を放出する。相異なる色の有機発光層は、任意適宜の順序で互いに重ねて配置することができる。たとえば、青色発光層上に緑色発光層を形成し、次いでその上に赤色発光層を形成することができる。あるいはまた、それぞれの色の有機発光層の細いストリップを互いに隣接した状態で形成することもできる。たとえば、赤色、緑色及び青色発光材料の幅0.1~1mmのストリップを互いに並列した状態で形成すれば、観察者はそれらの混合出力を白色として感知する。有機発光材料のストリップを形成するためには、フォトリソグラフィ及びエッチングを使用するか、あるいは真空蒸着又は溶液被覆によりマスクを通して層27上に有機材料を設置すればよい。

【0051】繊維状の有機放射放出素子21は、新規光源、検査用光源、描写用光源、安全用光源、大面積光源及び光ファイバ通信のごとき数多くの照明用途において使用することができる。たとえば、図12に示されるごとく、有機放射放出素子は新規な手持ち式の柔軟な細長い繊維状照明装置321を構成する。かかる装置321は、図3~7に示された素子をプラスチックチューブ内に挿入したものから成り得るのであって、手300で保持することによって局所照明301をもたらす。あるいはまた、図13に示されるごとく、装置321を身体の一部(たとえば、携帯者の首302又は腕)に巻付けることもできる。更にまた、装置321を無生命の物体(たとえば、フックやパイプ)に巻付けることにより、「ハンズフリー」の局所光源として使用することもできる。このようにすれば、懐中電灯の場合のように片手を光源保持のために使用することなく、両手を用いて作業に取り組むことができるので有利である。

【0052】図14には、図3~7に示された素子を検査目的のために使用する場合が示されている。この実施の態様に従えば、柔軟な繊維状の有機放射放出素子421が検査すべきパイプ、ダクト又は隙間400の中に挿入される。素子421は、検査すべき区域400の内部で局所照明401をもたらす。所望ならば、検査すべき区域400の静止画像又は連続画像を得るため、素子421に小型カメラ402を取付けることもできる。更にまた、カメラ402によって撮影された画像を処理し、記録し、かつ(あるいは)表示するための電子機器403(たとえば、コンピュータ及びモニタ)に素子421

を取付けることもできる。柔軟な繊維状の素子 4 2 1 は、パイプ、ダクト又は隙間 4 0 0 が湾曲している場合に特に有利である。なぜなら、柔軟な繊維状の素子 4 2 1 は湾曲に沿って屈曲し、そして剛性の検査器具では見えない区域の検査を可能にするからである。

【0053】あるいはまた、細長い繊維状の有機放射放出素子 2 1 は実質的に一次元の物体であるが、この一次元の物体を燃るか巻くかすることによって任意所望の二次元又は三次元物体（たとえば、カーテン、シート又はボール）を形成することができる。二次元又は三次元の発光物体の若干の実例を以下に示す。

【0054】図 15 には、柔軟な繊維状の有機放射放出素子 5 2 1 を大面積光源において使用する場合が示されている。柔軟な繊維状の素子 5 2 1 を大面積の平坦なパネル 5 0 0 上あるいは大面積のガラス管又はプラスチック管の内部においてコイル状に巻くことにより、大面積の照明 5 0 1 が達成される。かかるパネル 5 0 0 又は管は、所望の用途に応じ、剛性のものであっても柔軟なものであってもよい。繊維状の素子 5 2 1 は、図 1.6 に示されるごとく管 5 0 3 の内部において真空又は不活性雰囲気 5 0 2 中に密封するか、あるいは第 1 のパネル 5 0 0 と第 2 の平坦なパネル（図示せず）との間に密封することが好ましい。素子 5 2 1 が真空又は不活性雰囲気中に密封される場合には、所望ならば、封入材料 2 9 及び（又は）水分遮断層 2 6 を省略してもよい。素子 5 2 1 は、接続線 5 0 5 によって電源 5 0 4 に接続することができる。更にまた、所望ならば、蛍光体又は染料（使用する場合は）を封入材料 2 9 中に混入するのではなく、パネル 5 0 0 又は管 5 0 3 の発光面上に塗布することもできる。

【0055】図 17 には、柔軟な繊維状の有機放射放出素子 6 2 1 を指向性照明光源又は光ファイバ通信用途において使用する場合が示されている。この実施の態様においては、光透過性の陽極層 2 8 が光透過性のコア部材 2 2 の周囲に配置され、有機放射放出層 2 3 が陽極層 2 8 を包囲し、かつ光不透過性の陰極層 2 7 が有機放射放出層 2 3 を包囲している。陰極層 2 7 は光を透過しないから、層 2 3 から放出された放射（たとえば、可視光）6 0 1 はコア部材 2 2 を通して伝送され、そして繊維状素子 6 2 1 の端面から放出される。

【0056】更にまた、陰極層 2 7 はアルミニウム、銀、金、カルシウム、マグネシウム、インジウム、スズ、鉛又はそれらの合金のとき金属から形成されるが、かかる金属は水分及び空気に対して不透過性を有する。従って、水分遮断層 2 6 及び（又は）封入材料 2 9 を省略することができる。すなわち、素子 6 2 1 の外周に水分及び空気不透過性の金属層 2 7 を形成することにより、空気及び水分に対する抵抗性を素子 6 2 1 に付与することができる。それに対し、図 2 に示された従来の素子 1 1 においては、プラスチック基板 1 9 上に金属酸

化物層 1 8 が形成される。これらの材料はいずれも、外部から多少の水分及び空気が素子 1 1 内に侵入するのを許す。なお、素子 6 2 1 からの端面発光を向上させるため、陰極層 2 7 は金又は銀のとき反射性金属から成ることが好ましい。陽極層 2 8 の内面又は外面に接触して金属接触部材 2 5 を形成することができるが、それを省略してもよい。更にまた、繊維コア部材 2 2 を省略することもできるが、その場合には素子 6 2 1 の中心部が光透過性の陽極 2 8 から成ればよい。

10 【0057】このようにして柔軟な繊維状の素子から指向性をもって放出される光は、光ファイバ通信用途又は医学的用途（たとえば、外科及び歯科用途）において使用するために有利である。すなわち、光ファイバ通信システム中に、あるいは医療用装置（たとえば、歯科用ドリル又は体腔内に挿入されるカメラを具備した消息子）の一部として、柔軟な繊維状の発光素子を組込むことができる。あるいはまた、カメラの使用又は不使用の下で、図 14 に示されるごとくパイプ、ダクト又は隙間を検査するために素子 6 2 1 を使用することもできる。

20 【0058】次に、本発明の実施の一態様に従って図 3 ～ 7 に示された柔軟な有機放射放出素子 2 1 を製造する方法を説明しよう。先ず最初に、外側に陰極層を有する繊維コアが形成される。コアが繊維コア部材 2 2 を含む場合には、繊維コア部材 2 2 の周囲に先ず陰極層 2 7 が形成される。コアが繊維コア部材 2 2 を含まない場合には、繊維状又は線状の陰極 2 7 が用意される。次に、陰極層 2 7 の周囲に少なくとも 1 つの有機放射放出層 2 3 が設置される。次に、少なくとも 1 つの有機放射放出層 2 3 の周囲に放射透過性の陽極層 2 7 が設置される。次に、陰極層 2 7 及び陽極層 2 8 に対して電源 2 4 が電気的に接続される。

30 【0059】所望ならば、陽極層 2 8 の外面の第 1 の部分に接触して金属接触部材 2 5 が形成される。かかる接触部材の第 2 の部分が電源 2 4 に対して電気的に接続される。更にまた、陽極層 2 8 及び接触部材 2 5 の周囲に随意的水分遮断層 2 6 を形成することができる。次に、陽極層 2 8 並びに部材 2 5 及び 2 6（存在する場合）の周囲に随意的封入材料 2 9 を形成することができる。なお、繊維コア上にいずれかの層を形成するのに先立って各々の OLED 素子 2 1 に適した長さに繊維コアを切断することもできるし、あるいは一部の層又は全ての層を設置した後繊維を適当な長さに切断することもできる。

40 【0060】陰極層 2 7 を形成する工程は、真空蒸着、スパッタリング、電気めっき又は無電解めっきにより、カルシウム層、金層、インジウム層、マンガン層、スズ層、鉛層、アルミニウム層、銀層、マグネシウム層、マグネシウム-銀合金層、あるいは第 1 のカルシウム又はフッ化リチウム二次層と第 2 のアルミニウム又は銀二次層との組合せを繊維コア部材 2 2 の周囲に設置すること

から成る。更にまた、ある種の金属層を設置するためには化学蒸着（CVD）を使用することもできる。

【0061】少なくとも1つの有機放射放出層23を形成する工程は、真空蒸着又は溶液被覆により、少なくとも1つの重合体層又は少なくとも1つの有機分子含有層を陰極層27の周囲に形成することから成る。たとえば、小さな有機分子及び（又は）重合体前駆物質を陰極層27上に熱蒸着し、次いで熱処理によって前駆物質を重合させることができる。あるいはまた、漬け塗り、吹付塗り又はインクジェット処理（すなわち、ノズルを通して陰極層27上に有機層23を分配しながら形成すること）のごとき溶液被覆によって陰極層27上に有機層23を設置することもできる。

【0062】陽極層28を形成する工程は、スパッタリング、真空蒸着又はめっきにより、ITO、酸化スズ、ニッケル又は金属を少なくとも1つの有機放射放出層23の周囲に設置することから成る。更にまた、ITO又は酸化インジウムのごとき酸化物陽極層はゾルーゲル法によって層23上に溶液被覆することができる。また、ある種の金属層を設置するためには化学蒸着（CVD）を使用することもできる。金属接触部材25を形成する工程は、真空蒸着、スパッタリング又はめっきによって陽極層28の外面の第1の部分に接触した金属ストリップを設置するか、あるいは陽極層28の周囲に金属線を取付けることから成る。

【0063】随意の遮断層26を形成する工程は、スパッタリング、真空蒸着又は化学蒸着（CVD）によってSiO₂、又はSi₃N₄層を設置することから成る。随意の封入材料29を形成する工程は、たとえば漬け塗り又は吹付塗りにより、陽極層28又は遮断層26（存在する場合）上に（所望に応じて蛍光体又は蛍光染料を含有する）シリコン又はエポキシ樹脂を溶液被覆することから成る。その後、図3及び図12～17に示されるごとく、完成した繊維状のOLED素子は電源24に接続されると共に、所望に応じてチューブ内又は照明パネル上に配置される。

【0064】柔軟な繊維状の有機放射放出素子21、121及び221を製造するための好適な方法は、図18に示される連続的な「スプールのスプール」法である。この方法は次のような工程から成っている。まず最初に、被覆装置30において、外側に陰極層を有する柔軟な繊維コア部材が第1のスプール31から第2のスプール32に巻取られる。上記のごとく、コアが繊維コア部材22を含む場合には、先ず繊維コア部材22の周囲に陰極層27が形成される。コアが繊維コア部材22を含まない場合には、繊維状又は線状の陰極27が用意される。スプール31及び32の寸法は、同じであっても異なっている（図18には装置30が模式的に示されているのであって、必ずしも一定の縮尺で描かれているわけではない）。スプール31及び32が協働して回

転することにより、柔軟な繊維コアは第1のスプール31から第2のスプール32に移送される。

【0065】柔軟な繊維コアは被覆装置30内の様々な被覆区域を通過して移動し、その間にそれぞれの層が順次に設置される。各々の被覆区域は、装置30の独立した被覆室から成ることが好ましい。コアが繊維コア部材22を含む場合には、第1の被覆区域又は被覆室37内において繊維コア部材22の周囲に陰極層27が形成される。次に、第2の被覆区域又は被覆室33内において陰極層27の周囲に少なくとも1つの有機放射放出層23が設置される。次に、第3の被覆区域又は被覆室38内において少なくとも1つの有機放射放出層23の周囲に陽極層28が設置される。その後、被覆済みのコアが第2のスプール32から巻出され、そしてこの引き又はその他の切断方法によって複数の柔軟な繊維断片に分割される。各々の繊維断片に関し、陰極及び陽極に対して電源24を電気的に接続することによって発光素子が完成する。

【0066】第4の被覆区域又は被覆室35内においては、陽極層28の外面上に金属接触部材25が形成される。更に、第5の被覆区域又は被覆室36内において随意の遮断層26を形成することができ、また第6の被覆区域又は被覆室39内において陽極層28又は遮断層26の周囲に随意的封入材料29を形成することができる。

【0067】第1～第6の被覆区域又は被覆室は、第1のスプールから第2のスプールに向かって37、33、38、35、36、39の順序で順次に配置された液体被覆型又は蒸着型の被覆区域又は被覆室から成ることが好ましい。勿論、いずれかの層を省略するのであれば、対応する被覆室も省略すればよい。かかる被覆区域は、全てが液体被覆型又は蒸着型のものであってもよいし、あるいはそれらの組合せであってもよい。

【0068】導電性の陰極層27、陽極層28及び金属接触部材25の液体被覆は、めっき浴内における電気めっき又は無電解めっきから成り得る。あるいはまた、ある種の低温金属は吹付塗りによって繊維上に設置することができる。更にまた、ITOや酸化インジウムのごとき金属酸化物の陽極層はゾルーゲル法（すなわち、有機金属酸化物を設置した後、有機成分を蒸発させる方法）によって設置することができる。有機層23は、漬け塗り、吹付塗り又はインクジェット処理のごとき溶液被覆によって陰極層27上に設置することができる。遮断層26はゾルーゲル法によって設置することができ、また封入材料29は漬け塗り又は吹付塗りによって設置することができる。

【0069】電極層及び水分遮断層25、26、27及び28の蒸着は、スパッタリング、真空蒸着又は化学蒸着（CVD）から成り得る。有機層23の蒸着は真空蒸着から成り得る。これらの層を蒸着によって設置する場

合、繊維の複数の表面が設置すべき材料に暴露される。たとえば、層 27 及び (又は) 28 を化学蒸着によって設置する場合には、繊維の全ての側面が均等に被覆されるようにして金属含有ガス源が被覆室 37 及び 38 内に配置される。

【0070】層 27 及び 28 のごとき層をスパッタリング又は真空蒸着によって設置する場合には、図 19 に示されるごとく、柔軟な繊維をブーリー (たとえば、ブーリー 44 及び 45) に掛けて走行させることができる。このようにすれば、繊維の少なくとも 2 つの側面 (又は円形の繊維の全ての側面) を設置すべき導電性材料 42 及び 43 の供給源 41 (すなわち、真空蒸着用供給源又はスパッタリングターゲット) に暴露することができる。図 19 において、第 1 のブーリー 44 は第 2 のブーリー 45 と異なる平面内に位置している。このようにすれば、繊維がブーリー 44 に到達する前には、繊維の第 1 の側面が供給源 41 の第 1 の部分から放出される材料 42 に暴露される。その結果、繊維の第 1 の側面上に電極層 27 が設置される。次いで、繊維がブーリー 44 及び 45 の間を走行する際には、繊維の第 2 の側面が供給源 41 の第 2 の部分から放出される材料 43 に暴露される。その結果、繊維 22 の第 2 の側面上に電極層 27 が設置される。

【0071】あるいはまた、図 20 に示されるごとく、繊維の複数の表面を設置すべき材料に暴露することもできる。この場合、ブーリー 44 はその軸線 47 の回りにおいて矢印 46 の方向に回転し、それによって繊維 22 を第 1 のスプール 31 から第 2 のスプール 32 に向けて走行させる。ブーリー 44 の軸線 47 はまた、矢印 48 の方向に角 α だけ連続的に揺動する。その結果、ブーリー 44 が直立している場合には、任意の線 B-B よりも上方に位置する繊維 22 の部分又は側面が供給源 41 からの材料 42 に暴露されることになる。また、ブーリー 44 が垂直方向に対して角 α だけ傾斜している場合には、繊維 22 の別の部分又は側面が供給源 41 からの材料 42 に暴露されることになる。

【0072】図 21 には、繊維の複数の表面を設置すべき材料に暴露するための別の実施の態様が示されている。図 21 においては、設置すべき材料の供給源 (たとえば、真空蒸着用供給源又はスパッタリングターゲット) 51、52、53 及び 54 が被覆室 37 の外周に沿って配列されている結果、それらは繊維 22 の複数の表面に対向することになる。真空蒸着用の供給源 51~54 はクヌーセン蒸発セルから成り得る一方、スパッタリング用の供給源 51~54 は電子ビームスパッタリングターゲットから成り得る。4 個の供給源 51~54 が図示されているが、所望のプロセスパラメータに応じて 2 個、3 個又は 5 個以上の供給源を使用することができる。更にまた、図 19~21 には被覆室 37 内における陰極層 27 の形成が示されているが、図 19~21 に示された方法は、被覆室 38 内における陽極層 28 の形

成、被覆室 33 内での真空蒸着による有機層 23 の形成、及び被覆室 36 内でのスパッタリングによる遮断層 26 の形成にも等しく適用することができる。

【0073】図 22 には、被覆室 33 内での漬け塗りによる有機層 23 の形成が示されている。被覆室 33 は、有機重合体又は有機分子の液体 61 を満たした浴を収容している。中間スプール 62~65 を用いて陰極層 27 を有する繊維を浴 61 内に通過させれば、繊維の全ての側面が有機層 23 で被覆される。あるいはまた、吹付塗り又はインクジェット処理により、ノズルを用いて繊維上に有機層 23 を設置することもできる。その場合には、図 21 に示されるごとくノズル 51、52、53 及び 54 を配列すればよい。更にまた、図 22 は被覆室 33 内における有機層 23 の形成を示しているが、図 22 に示された方法は、被覆室 37 及び 38 内でのめっきによる陰極層 27 又は陽極層 28 の形成、並びに被覆室 39 内における封入材料 29 の形成にも等しく適用することができる。

【0074】本明細書中に開示された実施の態様を考察すれば、本発明のその他の実施の態様は当業者にとって自明であろう。本明細書中の詳細な説明はもっぱら例示を目的としたものに過ぎないのであって、本発明の範囲及び精神は前記特許請求の範囲によって規定されるものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】従来の EL 素子の略図である。

【図 2】従来の OLED 素子の側断面図である。

【図 3】本発明の好適な実施の一態様に係る繊維状の OLED 発光素子の側面図である。

【図 4】図 3 中の線 A-A' に関する OLED 発光素子の正面断面図である。

【図 5】本発明の好適な実施の一態様に係る OLED 発光素子の切欠き側面図である。

【図 6】本発明の別の実施の態様に係る OLED 発光素子の (図 3 中の線 A-A' に関する) 正面断面図である。

【図 7】本発明の更に別の実施の態様に係る OLED 発光素子の (図 3 中の線 A-A' に関する) 正面断面図である。

【図 8】本発明の好適な実施の一態様に係る有機放射放出層の (図 3 中の線 A-A' に関する) 部分正面断面図である。

【図 9】本発明の好適な実施の一態様に係る有機放射放出層の (図 3 中の線 A-A' に関する) 部分正面断面図である。

【図 10】本発明の好適な実施の一態様に係る有機放射放出層の (図 3 中の線 A-A' に関する) 部分正面断面図である。

【図 11】本発明の好適な実施の一態様に係る有機放射放出層の (図 3 中の線 A-A' に関する) 部分正面断面

面図である。

【図12】本発明の好適な実施の一態様に係る柔軟な繊維状の発光素子の斜視図である。

【図13】本発明の好適な実施の一態様に係る柔軟な繊維状の発光素子の斜視図である。

【図14】本発明の好適な実施の一態様に係る柔軟な繊維状の発光素子の側断面図である。

【図15】本発明の好適な実施の一態様に従って大面積のパネルディスプレイ中に組込まれた柔軟な繊維状の発光素子の上面図である。

【図16】本発明の好適な実施の一態様に係る柔軟な繊維状の発光素子の側断面図である。

【図17】本発明の好適な実施の一態様に係る柔軟な繊維状の発光素子の斜視図である。

【図18】本発明の好適な実施の一態様に係る、柔軟な繊維状の発光素子を製造するための装置の側断面図である。

【図19】本発明の好適な実施の一態様に係る、図18の装置の被覆室の側断面図である。

【図20】本発明の好適な実施の一態様に係る、図18の装置の被覆室の側断面図である。

【図21】本発明の好適な実施の一態様に係る、図18の装置の被覆室の正面断面図である。

【図22】本発明の好適な実施の一態様に係る、図18の装置の被覆室の側断面図である。

【符号の説明】

21 有機放射放出素子

22 繊維コア部材

* 23 有機放射放出層

24 電源

25 金属接触部材又は金属ストリップ

26 水分及び(又は)空気遮断層

27 第1の電極又は陰極

28 第2の電極又は陽極

29 封入材料

30 被覆装置

31 第1のスプール

10 32 第2のスプール

33 第2の被覆区域又は被覆室

35 第4の被覆区域又は被覆室

36 第5の被覆区域又は被覆室

37 第1の被覆区域又は被覆室

38 第3の被覆区域又は被覆室

39 第6の被覆区域又は被覆室

41 真空蒸着用供給源又はスパッタリングターゲット

44 第1のブーリ

45 第2のブーリ

20 51 真空蒸着用供給源又はスパッタリングターゲット

52 真空蒸着用供給源又はスパッタリングターゲット

53 真空蒸着用供給源又はスパッタリングターゲット

54 真空蒸着用供給源又はスパッタリングターゲット

61 液体浴

125 金属線

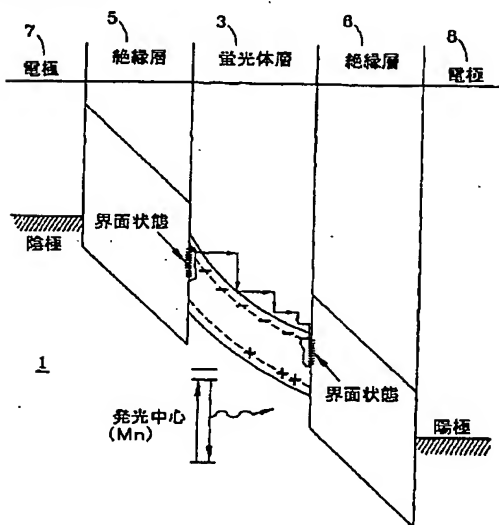
127 リード線

128 リード線

*

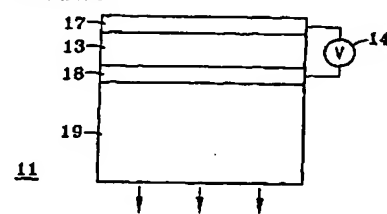
【図1】

先行技術

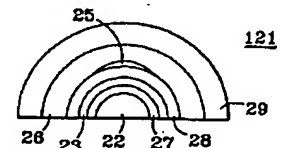


【図2】

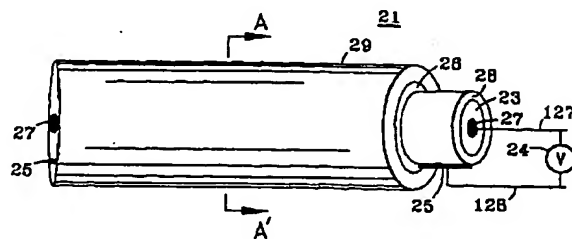
先行技術



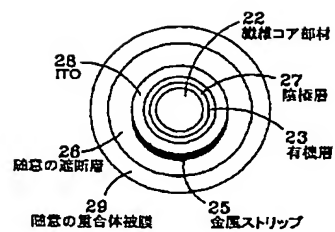
【図7】



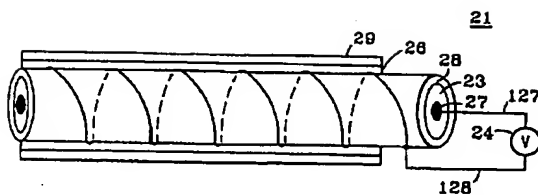
【図3】



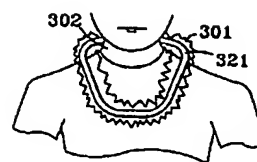
【図4】



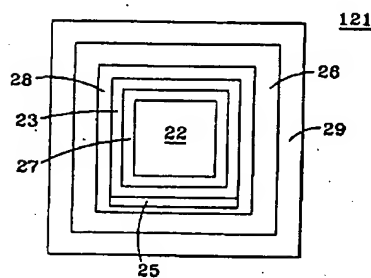
【図5】



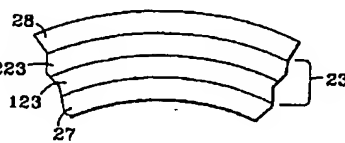
【図13】



【図6】



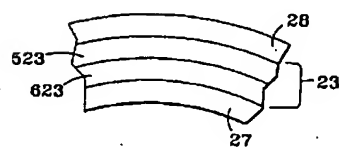
【図8】



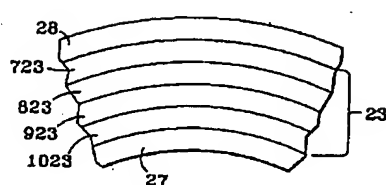
【図9】



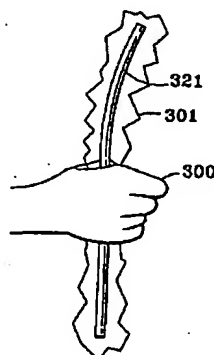
【図10】



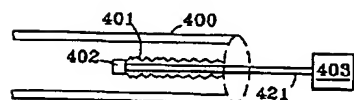
【図11】



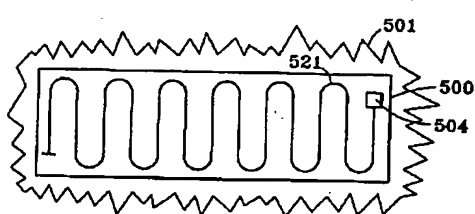
【図12】



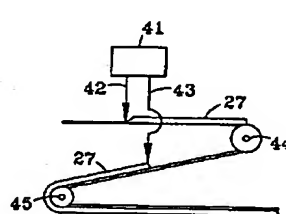
【図14】



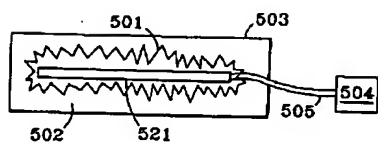
【図15】



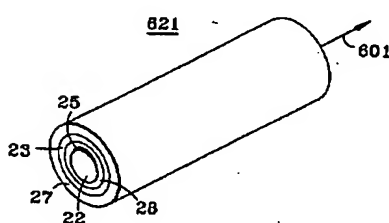
【図19】



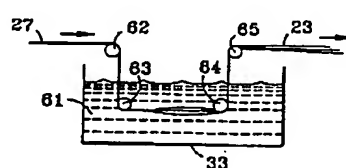
【図16】



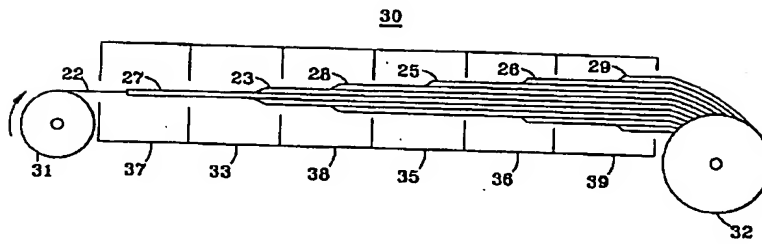
【図17】



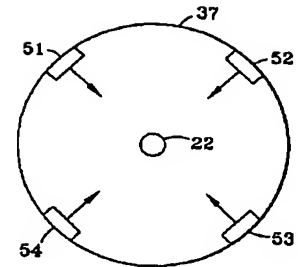
【図22】



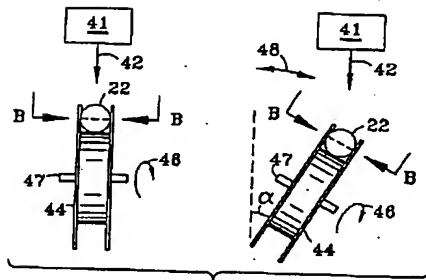
【図18】



【図21】



【図20】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

H05B 33/12
33/26

識別記号

F I

H05B 33/12
33/26

タームコード (参考)

E
Z

(72)発明者 ライオネル・モンティ・レヴィンソン
アメリカ合衆国、ニューヨーク州、ニスカ
ユナ、リンダ・レーン、1番

Fターム(参考) 3K007 AB11 AB18 BA03 BA04 BA07
BB00 BB06 CA06 CB01 DA01
EA01 EB00 FA01 FA02

【外国語明細書】

1. Title of Invention

AN OLED FIBER LIGHT SOURCE

2. Claims

1. A fiber organic radiation emitting device comprising:
 - a fiber core having an outer first electrode;
 - at least one organic radiation emitting layer positioned over an outer surface of the first electrode; and
 - a radiation transmissive second electrode positioned over the organic radiation emitting layer.
2. The organic radiation emitting device of claim 1, wherein the fiber core comprises:
 - (a) a fiber core member having a first non-planar surface and the first electrode having a non-planar outer surface over the first surface; or
 - (b) an elongated fiber first electrode containing a non-planar outer surface.
3. The organic radiation emitting device of claim 2, wherein the fiber core comprises a flexible fiber core member having a non-planar outer surface and the first electrode surrounding the entire outer surface of the core member.
4. The organic radiation emitting device of claim 2, wherein:
 - the light emitting device comprises a flexible, elongated fiber having a cross section comprising a circle, an oval, a polygon or a combination thereof.
5. The organic radiation emitting device of claim 4, wherein:
 - an inner surface of the second electrode surrounds and contacts an outer surface of the at least one organic radiation emitting layer; and
 - an inner surface of the at least one organic radiation emitting layer surrounds and contacts the outer surface of the first electrode.
6. The organic radiation emitting device of claim 5, wherein:

the first electrode comprises a radiation transmissive anode; and
the second electrode comprises a cathode.

7. The organic radiation emitting device of claim 5, further comprising a metal contact element in contact with a first portion of an outer surface of the second electrode.
8. The organic radiation emitting device of claim 7, wherein:
 - the first electrode comprises a cathode;
 - the second electrode comprises an anode; and
 - the metal contact element a metal strip in contact with a first portion of the outer surface of the anode or a metal wire surrounding an entire perimeter of the outer surface of the anode.
9. The organic radiation emitting device of claim 8, further comprising:
 - a radiation transmissive encapsulating material, having an inner surface surrounding an outer surface of the anode; and
 - a radiation transmissive moisture barrier layer.
10. The organic radiation emitting device of claim 9, wherein:
 - the core member comprises a flexible metal wire, a flexible glass fiber or a flexible plastic fiber;
 - the cathode comprises calcium, gold, indium, manganese, tin, lead, aluminum, silver, magnesium, a magnesium/silver alloy, or a combination of a first calcium or lithium fluoride sublayer and a second aluminum or silver sublayer;
 - the at least one organic radiation emitting layer comprises at least one polymer or at least one organic molecule containing layer;
 - the anode comprises an ITO, tin oxide, nickel, or gold layer;
 - the barrier layer comprises a SiO_2 or a Si_3N_4 layer;
 - the encapsulation material comprises silicone or epoxy.

11. The organic radiation emitting device of claim 10, further comprising a phosphor or a fluorescent dye in the encapsulation material which emits visible light in response to being irradiated by visible or ultraviolet radiation emitted by the organic radiation emitting layer.
12. The organic radiation emitting device of claim 7, further comprising a power source electrically connected to the cathode and the metal contact element.
13. The organic radiation emitting device of claim 12, wherein the device comprises a hand-held, flexible elongated fiber lighting device.
14. The organic radiation emitting device of claim 12, wherein the elongated fiber comprises a substantially one dimensional object which is twisted or coiled into a two or three dimensional light emitting object.
15. The organic radiation emitting device of claim 12, wherein:
 - (a) the elongated fiber is coiled within a tube or over a flat panel; and sealed in a vacuum or inert atmosphere; or
 - (b) the elongated fiber further comprises a miniature camera for inspection of pipes, ducts and crevices.
16. The organic radiation emitting device of claim 6, further comprising a power source electrically connected to the cathode and the anode, and wherein the elongated fiber comprises a directional, edge light emitting lighting device.
17. The organic radiation emitting device of claim 1, wherein the device does not contain a planar, light transmissive device substrate.
18. A flexible, fiber organic radiation emitting device, comprising:

- a flexible elongated core member having an outer surface;
- a cathode having an inner surface surrounding the outer surface of the core member;
- at least one non-planar organic radiation emitting layer, having an inner surface surrounding and contacting an outer surface of the cathode;
- a radiation transmissive anode having an inner surface surrounding and contacting an outer surface of the at least one organic radiation emitting layer;
- a metal contact element having a first surface in contact with a first portion of an outer surface of the anode; and
- a power source electrically connected to the cathode and the metal contact element.

19. The device of claim 18, further comprising:

- a radiation transmissive moisture barrier layer having an inner surface surrounding the outer surface of the anode; and
- a light transmissive encapsulating material, having an inner surface surrounding an outer surface of the barrier layer.

20. The device of claim 19, wherein:

- the core member comprises a flexible metal wire, a flexible glass fiber or a flexible plastic fiber;
- the cathode comprises calcium, gold, indium, manganese, tin, lead, aluminum, silver, magnesium, a magnesium/silver alloy, or a combination of a first calcium or lithium fluoride sublayer and a second aluminum or silver sublayer;
- the at least one organic radiation emitting layer comprises at least one polymer or at least one organic molecule containing layer;
- the anode comprises an ITO, tin oxide, nickel, or gold layer;
- the metal contact element comprises a metal strip in contact with the first portion of the outer surface anode or a metal wire surrounding an entire perimeter of the outer surface of the anode;

the barrier layer comprises a SiO_2 or a Si_3N_4 layer;

the encapsulation material comprises silicone or epoxy containing a phosphor or a fluorescent dye which emits visible light in response to being irradiated by visible or ultraviolet radiation emitted by the organic radiation emitting layer.

21. The device of claim 19, wherein the device comprises a hand-held, flexible elongated fiber lighting device.
22. The device of claim 19, wherein:
 - the device is coiled within a tube or over a flat panel; and
 - sealed in a vacuum or inert atmosphere.
23. The device of claim 18, wherein the device does not contain a planar, light transmissive device substrate.
24. A method of making a flexible organic radiation emitting device, comprising:
 - forming a core having an outer first electrode layer;
 - depositing at least one organic radiation emitting layer around the first electrode layer;
 - depositing a second electrode layer around the at least one organic radiation emitting layer; and
 - electrically connecting a power source to the first and second electrode layers.
25. The method of claim 24, wherein:
 - the first electrode layer comprises a cathode layer;
 - the second electrode layer comprises a radiation transmissive anode layer;
 - and

the step of forming the core comprises forming a cathode layer around a fiber core member.

26. The method of claim 25, further comprising forming a metal contact element having a first portion in contact with a first portion of an outer surface of the anode, and a second portion in electrical contact with the power source.

27. The method of claim 26, further comprising:
forming an encapsulating material around the anode; and
forming a moisture barrier layer around the anode prior to the step of forming the encapsulating material.

28. The method of claim 27, wherein:
the fiber core member comprises a flexible metal wire, a flexible glass fiber or a flexible plastic fiber;

the step of forming a cathode comprises evaporating, sputtering or plating a calcium, gold, indium, manganese, tin, lead, aluminum, silver, magnesium, a magnesium/silver alloy layer, or a combination of an first calcium or lithium fluoride sublayer and a second aluminum or silver sublayer around the fiber core member;

the step of forming at least one organic radiation emitting layer comprises evaporating or solution coating at least one polymer or at least one organic molecule containing layer around the cathode;

the step of forming the anode comprises sputtering, evaporating or plating an ITO, tin oxide, nickel, or gold layer around the at least one organic radiation emitting layer;

the step of forming the metal contact element comprises evaporating, sputtering or plating a metal strip in contact with the first portion of the outer surface anode or attaching a metal wire around the anode;

the step of forming the barrier layer comprises depositing a SiO_2 or a Si_3N_4 layer by sputtering, evaporation or CVD; and

the step of forming the encapsulation material comprises solution coating silicone or epoxy containing a phosphor or a fluorescent dye which emits visible light in response to being irradiated by visible or ultraviolet radiation emitted by the organic radiation emitting layer.

29. The method of claim 26, wherein:
- the device comprises a hand-held, flexible elongated fiber lighting device; or
 - the device is coiled within a tube or over a flat panel and sealed in a vacuum or inert atmosphere.
30. The method of claim 24, wherein:
- the first electrode layer comprises a radiation transmissive anode layer;
 - the second electrode layer comprises a cathode layer; and
 - the device comprises a directional, edge light emitting lighting device.
31. A continuous method of making a flexible fiber organic radiation emitting device, comprising:
- winding a flexible fiber core member having an outer first electrode layer from a first spool to a second spool;
 - depositing at least one organic radiation emitting layer around the first electrode layer in a first deposition area;
 - depositing a second electrode layer around the at least one organic radiation emitting layer in a second deposition area;
 - unwinding the coated core from the second spool and separating the coated core into a plurality of flexible fiber sections; and
 - electrically connecting a power source to the first and second electrodes on at least a first fiber section.

32. The method of claim 31, wherein:
the first electrode layer comprises a cathode layer;
the second electrode layer comprises a radiation transmissive anode layer;
and
the step of forming the core comprises forming a cathode layer around a fiber core member in a third deposition area.
33. The method of claim 32, further comprising forming a metal contact element having a first portion in contact with a first portion of an outer surface of the anode layer, and a second portion in electrical contact with the power source in a fourth deposition area.
34. The method of claim 33, further comprising forming an encapsulating material around the anode layer in a fifth deposition area.
35. The method of claim 34, wherein:
the flexible fiber core member comprises a flexible metal wire, a flexible glass fiber or a flexible plastic fiber;
the step of forming the cathode layer comprises depositing a calcium, gold, indium, manganese, tin, lead, aluminum, silver, magnesium, a magnesium/silver alloy, or a combination of an first calcium or lithium fluoride sublayer and a second aluminum or silver sublayer around the fiber core member by evaporating, sputtering, plating or chemical vapor deposition;
the step of forming the at least one organic radiation emitting layer comprises evaporating or solution coating at least one polymer or at least one organic molecule containing layer around the cathode;
the step of forming the anode layer comprises depositing an ITO, tin oxide, nickel, or gold layer around the at least one organic radiation emitting layer by sputtering, evaporating, plating, chemical vapor deposition or sol-gel coating;

the step of forming the metal contact element comprises depositing a metal strip in contact with the first portion of the outer surface anode by evaporating, sputtering, plating or chemical vapor deposition or attaching a metal wire around the anode layer; and

the step of forming the encapsulation material comprises solution coating silicone or epoxy containing a phosphor or a fluorescent dye which emits visible light in response to being irradiated by visible or ultraviolet radiation emitted by the organic radiation emitting layer.

36. The method of claim 35, wherein the first through fifth deposition areas comprise liquid deposition areas, sequentially arranged from the first spool to the second spool in the following order: third, first, second, fourth and fifth areas.

37. The method of claim 36, wherein:

the step of forming a cathode comprises electroless plating or electroplating plating the cathode layer around the fiber core member;

the step of forming at least one organic radiation emitting layer comprises solution coating at least one polymer or at least one organic molecule containing layer around the cathode;

the step of forming the anode comprises electroless plating, electroplating plating or sol-gel coating the anode layer around the at least one organic radiation emitting layer;

the step of forming the metal contact element comprises electroless plating or electroplating a metal strip in contact with the first portion of the outer surface anode layer; and

the step of forming the encapsulation material comprises solution coating silicone or epoxy.

38. The method of claim 35, further comprising exposing plural surfaces of the fiber to the material to be deposited during the steps of sputtering, evaporating or chemical vapor deposition of the cathode layer and the anode layer.
39. An apparatus for continuous fabrication of a flexible fiber organic radiation emitting device, comprising:
- first means for winding a flexible fiber core member containing an outer cathode layer to a second means;
 - third means for depositing at least one organic radiation emitting layer around the cathode layer in a first deposition area; and
 - fourth means for depositing a radiation transmissive anode layer around the at least one organic radiation emitting layer in a second deposition area.
40. The apparatus of claim 39, further comprising:
- a fifth means for forming a cathode layer around a fiber core member in a third deposition area; and
 - a sixth means for forming an encapsulating material around the anode layer in a fifth deposition area.
41. An apparatus for continuous fabrication of a flexible fiber organic radiation emitting device, comprising:
- a first spool;
 - a second spool;
 - an organic layer deposition chamber, in which at least one organic radiation emitting layer is deposited around a first electrode layer; and
 - a first electrode deposition chamber capable of coating plural sides of a fiber, in which a first electrode layer is deposited around the at least one organic radiation emitting layer.
42. The apparatus of claim 41, wherein:

the organic layer deposition chamber contains at least one evaporation source, an organic liquid bath or an organic liquid dispensation nozzle;

the first electrode deposition chamber contains at least one evaporation source, at least one sputtering target or a liquid metal bath; and

further comprising:

a second electrode deposition chamber containing at least one sputtering target, at least one evaporation source or a liquid metal bath capable of coating plural sides of a fiber; and

an encapsulation material deposition chamber, containing a liquid bath or a liquid dispensation nozzle.

43. The apparatus of claim 42, wherein the first and second electrode deposition chambers comprise:

plural sputtering targets or evaporation sources positioned around the circumference of the chambers; or

at least one pulley for winding the fiber to expose all sides of the fiber to a sputtering target or an evaporation source.

3. Detailed Description of Invention

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention relates generally to lighting devices, and more particularly to an organic light emitting diode.

Electroluminescent (EL) devices have been known for more than 60 years. A schematic illustration of an electroluminescent device 1 is shown in Figure 1. The EL device 1 contains an inorganic phosphor layer 3, such as ZnS, doped with activator ions, such as Mn. The phosphor layer 3 is sandwiched between two insulating layers 5 and 6. A cathode 7 and an anode 8 are located on the outer sides of the respective insulating layers 5, 6.

EL emission occurs in the following way. Above a threshold voltage applied between the anode 8 and the cathode 7, electrons are injected from the interface states between the phosphor layer 3 and the insulating layers 5, 6 by high field assisted tunneling. The injected electrons (illustrated by arrows) excite the activators in the phosphor layer 3 through an impact excitation mechanism. The excited activators then make radiative transitions to the ground state and emit light. The electrons travel in the conduction band from the interface between the phosphor layer 3 and the insulating layer 5 to the interface between layers 3 and 6, where they are trapped and cause polarization. When the polarity of the ac voltage wave is reversed, the same process takes place in the opposite direction in the phosphor layer. Thus, light emission takes place from the activator ions in the inorganic phosphor, due to the collisions with electrons travelling in the electronic bands of the phosphor under an applied electric field.

Flexible fiber electroluminescent light sources are known in the art, as set forth, for example in U.S. Patents 6,074,071, 5,485,355 and 5,876,863. However, these EL devices are unable to achieve sufficient brightness for many lighting applications.

Chemiluminescent fiber light sources are also known. These devices emit light when they are twisted to combine two chemicals contained in the fiber. The chemical reaction between the chemicals produces light while the chemical reaction proceeds for a few hours. However, these prior art chemiluminescent fiber light sources also lack sufficient brightness, and have a very short lifetimes, on the order of a few hours.

In contrast, organic light emitting devices (OLEDs) have only been known for about 10 years. These devices operate in a fundamentally different way from EL devices. Figure 2 is a schematic illustration of an OLED 11. The OLED device 11 includes an organic radiation emitting layer 13 disposed between two electrodes, e.g., a cathode 17 and a light transmissive anode 18, formed on a flat sheet, light transmissive substrate 19. The organic radiation emitting layer 13 emits light upon application of a voltage across the anode and cathode. For example, the organic emitting layer 13 may comprise a polymer layer in direct contact with the cathode 17 and the anode 18. No insulating layers which prevent charge transfer from the electrodes to the organic layer are present between layers 13, 17 and 18. Upon the application of a voltage from a voltage source 14, electrons are directly injected into the organic layer 13 from the cathode 17, and holes are directly injected into the organic layer 13 from the anode 18. The electrons and the holes travel through the layer 13 until they recombine to form excited molecules or excitons. The excited molecules or excitons emit radiation (i.e., visible light or UV radiation) when they decay. Thus, the OLED 11 emits radiation (illustrated by the arrows in Figure 2) by electron-hole recombination due to direct electron and hole injection into the radiation emitting layer, rather than by activator ion excitation by electrons, as in an EL device.

The OLED devices are much brighter than EL or chemiluminescent devices. However, the flat plate shaped OLED devices formed on flat sheet substrates are generally not flexible, as the EL or chemiluminescent devices. There have been attempts to attain a high degree of mechanical flexibility in an OLED. For example,

U.S. Patent 5,844,363 and an article in Volume 357, page 477 of the June 11, 1992 issue of *Nature* describe an OLED device 11 formed on a flexible, light transmissive flat plastic PET sheet which is used as the substrate 19. However, the resulting OLED 11 has an impracticably short life due to water and/or oxygen permeation into the light emitting layer 13. Attempts have been made to add barrier layers, such as SiO_2 and Si_3N_4 , to the plastic film 19 to eliminate the water and/or oxygen permeation. However, the barrier layers have not led to long lived devices. Another approach is to fabricate the OLED 11 on a very thin glass sheet substrate 19 to impart moderate flexibility to the device. However, the thin glass sheet substrates are only moderately flexible and are not amenable to low cost, continuous processing. The present invention is directed to overcoming or at least reducing the problems set forth above.

BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

In accordance with one aspect of the present invention, there is provided a fiber organic radiation emitting device comprising a fiber core having an outer first electrode, at least one organic radiation emitting layer positioned over an outer surface of the first electrode, and a radiation transmissive second electrode positioned over the organic radiation emitting layer.

In accordance with another aspect of the present invention, there is provided a flexible, fiber organic radiation emitting device, comprising a flexible elongated core member having an outer surface, a cathode having an inner surface surrounding the outer surface of the core member, at least one non-planar organic radiation emitting layer, having an inner surface surrounding and contacting an outer surface of the cathode, a radiation transmissive anode having an inner surface surrounding and contacting an outer surface of the at least one organic radiation emitting layer, a metal contact element having a first surface in contact with a first portion of an outer surface of the anode, and a power source electrically connected to the cathode and the metal contact element.

In accordance with another aspect of the present invention, there is provided a method of making a flexible organic radiation emitting device, comprising forming a core having an outer first electrode layer, depositing at least one organic radiation emitting layer around the first electrode layer, depositing a second electrode layer around the at least one organic radiation emitting layer, and electrically connecting a power source to the first and second electrode layers.

In accordance with another aspect of the present invention, there is provided a continuous method of making a flexible fiber organic radiation emitting device, comprising winding a flexible fiber core member having an outer first electrode layer from a first spool to a second spool, depositing at least one organic radiation emitting layer around the first electrode layer in a first deposition area, depositing a second electrode layer around the at least one organic radiation emitting layer in a second deposition area, unwinding the coated core from the second spool and separating the coated core into a plurality of flexible fiber sections, and electrically connecting a power source to the first and second electrodes on at least a first fiber section.

In accordance with another aspect of the present invention, there is provided an apparatus for continuous fabrication of a flexible fiber organic radiation emitting device, comprising first means for winding a flexible fiber core member containing an outer cathode layer to a second means, third means for depositing at least one organic radiation emitting layer around the cathode layer in a first deposition area, and fourth means for depositing a radiation transmissive anode layer around the at least one organic radiation emitting layer in a second deposition area.

In accordance with another aspect of the present invention, there is provided an apparatus for continuous fabrication of a flexible fiber organic radiation emitting device, comprising a first spool, a second spool, an organic layer deposition chamber, in which at least one organic radiation emitting layer is deposited around a first electrode layer, and a first electrode deposition chamber capable of coating

plural sides of a fiber, in which a first electrode layer is deposited around the at least one organic radiation emitting layer.

Other features and advantages of the invention will be apparent from the following detailed description of preferred embodiments and the accompanying drawings.

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The present inventors have discovered that a high brightness OLED lighting device can be made flexible if it has a fiber or tube shape. Such OLED devices are much brighter than EL or chemiluminescent devices. The OLED lighting device also has a much longer intrinsic lifetime than chemiluminescent devices. Furthermore, the fiber or tube shaped OLED devices may have an improved moisture resistance while remaining flexible, in contrast to prior art flat plate OLED device 11 of Figure 2, by adding an outer moisture / air barrier layer and/or by forming an outer moisture and air impervious metal electrode around the fiber core. The term "fiber" means a flexible shape having a length which is much greater than the cross sectional diameter (or width or height for non-circular cross sections). In a preferred embodiment of the present invention, the term "fiber" means a flexible shape that can be bent in a curve that has a rather small radius of curvature, such as 10 cm or less, and a rather large length to diameter ratio, such as 10:1 or greater.

Most preferably, the radius of curvature is smaller than 1 cm and the length to diameter ratio is 100:1 or greater.

Figure 3 illustrates a side view of a flexible fiber organic radiation emitting device 21, such as an OLED light emitting device, according to a preferred embodiment of the present invention. Figure 4 is a front cross sectional view along plane A-A' in Figure 3. The term "radiation" includes ultraviolet ("UV") and infrared ("IR") radiation as well as visible light. The fiber organic radiation emitting device 21 contains a fiber core having an outer first electrode 27, at least one organic radiation emitting layer 23 positioned over the outer surface of the first electrode 27, and a radiation transmissive second electrode 28 positioned over the at least one organic radiation emitting layer 23. The first electrode 27 may be a cathode and the second electrode 28 may be a light transmissive anode. However, the polarity of the electrodes 27, 28 may be reversed, and electrode 27 may be the anode and electrode 28 may be the cathode. Preferably, an inner surface of electrode 28 surrounds and contacts an outer surface of the at least one organic radiation emitting layer 23, and an inner surface of the at least one organic radiation emitting layer 23 surrounds and contacts the outer surface of the electrode 27. The two electrodes 27, 28 and the organic radiation emitting layer 23 comprise the OLED device.

In one preferred aspect of the present invention, the fiber core may comprise a flexible fiber core member 22 and the first electrode 27 over the outer surface of the fiber core member 22. Preferably, the fiber core member 22 has the non-planar outer surface, such as a circular outer surface, and the first electrode 27 is formed around the entire outer surface of the fiber core member 22, such that the electrode 27 also has a non-planar outer surface, such as a circular surface. In an alternative preferred aspect of the present invention, the fiber core member 22 may be omitted, and the fiber core may consist entirely of the first electrode 27, such as a metal electrode having an elongated fiber shape. The electrode 27 may be hollow or

solid. Preferably, the electrode contains a non-planar outer surface, such as a circular surface.

The flexible OLED device 21 further comprises a power source 24 electrically connected to the cathode 27 and the anode 28. The power source 24 may be a voltage source, such as a small battery, or a plug that plugs into a socket. The power source 24 is connected to the cathode 27 and the anode 28 by leads 127, 128, as illustrated in Figure 3. The power source may also contain a switch which allows the user to turn the device 21 on and off, and/or a brightness control, such as a potentiometer.

In a preferred aspect of the present invention, the fiber device 21 also contains a metal contact element 25 in contact with a first portion of the outer surface of the radiation transmissive anode 28. The purpose of the contact element 25 is to reduce the voltage drop along the length of the fiber device 21, since a radiation transmissive anode material, such as indium tin oxide (ITO), may not have a high enough electrical conductivity to obtain the desired value of the voltage drop. The contact element 25 may be a metal strip in contact with one portion of the outer surface anode 28, as illustrated in Figure 3, or a metal wire 125 wrapped around (i.e., surrounding an entire perimeter of) the outer surface of the anode 28, as illustrated in Figure 5. The metal wire is sufficiently thin to expose a sufficient amount of the anode surface to allow the radiation to be emitted through the transmissive anode.

If desired, the OLED device 21 may also contain an optional radiation transmissive moisture and/or air barrier layer 26 and/or an optional radiation transmissive encapsulating material 29, as illustrated in Figures 3-5 (layers 26 and 29 are shown in cut away view in Figure 5). The inner surface of layer 26 surrounds the outer surface of the anode 28, and the inner surface of material 29 surrounds the outer surface of the layer 26, if layer 26 is present, or the outer surface of the anode 28.

While the fiber organic light emitting device 21 is illustrated in Figure 4 as having a circular cross section, the device 21 may have any other desired cross section. For example, the fiber may contain an oval cross section, a polygonal cross section or a combination circular, oval or polygonal cross sections. Figure 6 illustrates a fiber organic light emitting device 121 having a square cross section, which is an example of a polygonal cross section. In the embodiments of Figures 4 and 6, layer 23 completely surrounds layer 27, and layer 28 completely surrounds layer 23. Figure 7 illustrates a fiber organic light emitting device 221 having a combination cross section. In the embodiment of Figure 7, layer 23 partially surrounds layer 27, and layer 28 partially surrounds layer 23 (i.e., the upper layers surround at least one curved outer surface of the lower layers). As illustrated in Figures 3-7, the device 21, 121, 221 has an elongated fiber shape and does not contain a sheet shaped, planar light transmissive device substrate. The organic layer 23 preferably fully or partially surrounds the fiber core 22/27, rather than being formed on one flat side thereof. The device 21, 121, 221 preferably has a diameter (or height / width for non-circular cross sections) of about 1 micron to about 2 mm, most preferably, 10 microns to 0.1 mm.

Elements 22, 23, 25, 26, 27, 28 and 29 of the OLED device 21, 121, 221 may comprise any suitable materials. For example, these elements may comprise the following materials. The flexible core member 22, if present, may comprise a flexible metal wire, such as an aluminum, copper or steel wire, a flexible glass fiber or a flexible plastic fiber. The core member preferably has a diameter (or height or width for non-circular cross sections) of about 1 micron to about 10 mm, most preferably, 10 microns to 0.1 mm.

The anode 28 and cathode 27 inject charge carriers, i.e. holes and electrons, into the organic radiation emitting layer 23, where the carriers recombine to form excited molecules or excitons which emit light when the molecules or excitons decay. The wavelength of radiation (i.e., the color of visible light or the wavelength of ultraviolet or infrared radiation) emitted by the molecules or excitons depends on

the energy difference between the excited state and the ground state of the molecules or excitons. Typically, the applied voltage is about 3-10 volts, but can be up to 30 volts or more, and the external quantum efficiency (photons out/electrons in) is between 0.01% and 5%, but could be up to 10%, 20%, 30%, or more. The organic radiation emitting layer 23 preferably has a thickness of about 50 to about 500 nanometers, and the electrodes 27, 28 each preferably have a thickness of about 100 to about 10,000 nanometers.

The cathode 27 generally comprises a material having a low work function value such that a relatively small voltage causes emission of electrons from the cathode. The cathode 27 may comprise, for example, calcium or a metal such as gold, indium, manganese, tin, lead, aluminum, silver, magnesium, or a magnesium/silver alloy. Alternatively, the cathode 27 can be made of two sublayers to enhance electron injection. Examples include a thinner sublayer of LiF (adjacent to layer 23) and a thicker sublayer layer of aluminum or silver (adjacent to the core member 22), or a thinner sublayer layer of calcium (adjacent to layer 23) and a thicker sublayer layer of aluminum or silver (adjacent to the core member 22). The LiF sublayer may be 1 or 2 monolayers (i.e., atomic layers) thick.

The anode 28 typically comprises a material having a high work function value. The anode 28 is preferably transparent, so that light or radiation (i.e., UV or IR radiation) generated in the organic radiation emitting layer 23 can propagate out of the organic radiation emitting device 21. The anode 28 may comprise, for example, indium tin oxide (ITO), tin oxide, nickel, or gold. The electrodes 27, 28 can be formed by conventional vapor deposition techniques, such as evaporation, sputtering or chemical vapor deposition, or by liquid deposition methods, such as electroless plating, electroplating and sol-gel deposition for metal oxide layers, such as ITO.

The contact element 25, 125 may comprise any conductive metal, such as aluminum or copper. The moisture barrier layer 26 may comprise any material that

prevents moisture from permeating into the organic layer 23, such as SiO_2 , Si_3N_4 or silicon oxynitride. The encapsulation material 26 may comprise silicone or epoxy. If desired, a luminescent material, such as a phosphor or a fluorescent dye may be added to the encapsulation material 26. The luminescent material emits visible light having a first wavelength, in response to being irradiated by visible or ultraviolet radiation having a shorter, second wavelength, emitted by the organic radiation emitting layer 23. For example, the luminescent material may emit yellow or white light in response to incident ultraviolet or blue radiation, respectively, from layer 23. The mixture of blue and yellow light appears as white light to an observer. Thus, the device 21 appears to emit white light to the observer, even when layer 23 does not emit white light. The device may also emit any color of light other than white, if desired.

Examples of phosphor materials that can be utilized include those phosphors based on cerium doped into a $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) lattice which crystallizes in the garnet structure. Specific examples include $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Ce}_y)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG:Gd,Ce), $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG:Ce), $(\text{Y}_{1-x}\text{Ce}_x)_3(\text{Al}_{1-y}\text{Ga}_y)_3\text{O}_{12}$ (YAG:Ga,Ce) and $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Ce}_y)_3(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_3\text{O}_{12}$ (YAG:Gd,Ga,Ce) and $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ (GSAG). The YAG phosphors can be described generally as $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Ce}_y)_3(\text{Al}_{1-z}\text{Ga}_z)_3\text{O}_{12}$, wherein $x + y \leq 1$; $0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$; and $0 \leq z \leq 1$. The position of the peak of the emission band varies considerably in the aforementioned phosphors. Depending on the garnet composition, the Ce^{3+} emission can be tuned from the green (approximately 540 nm; YAG:Ga,Ce) to the red (approximately 600 nm; YAG:Gd,Ce) without appreciable loss in the luminescence efficiency. An appropriate phosphor material or blend of phosphor materials in combination with a blue or UV emission of the organic radiation emitting device 21 can produce a white field corresponding to a wide range of color temperatures. Light sources in the form of large area white light electroluminescent panels which closely approximate the color, CRI, and brightness of conventional fluorescent lamps can be made with such phosphors and organic radiation emitting devices.

In addition, more than one phosphor material may be combined together and then utilized with an organic radiation emitting device to achieve different colors, color temperatures, and color rendition indices. Other phosphors which can be used are described in U.S. Patent Application Serial No. 09/469,702, entitled "Luminescent Display and Method of Making", filed December 22, 1999, in the name of Anil Duggal and Alok Srivastava, which is hereby incorporated by reference. An example of a suitable red emitting inorganic phosphor is $\text{SrB}_4\text{O}_7:\text{Sm}^{2+}$, where the Sm^{2+} following the colon represents an activator. This phosphor absorbs most visible wavelengths shorter than 600 nm and emits light as a deep red line with a wavelength greater than 650 nm. An example of a suitable green emitting inorganic phosphor is $\text{SrGa}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$. This phosphor absorbs below 500 nm and has a maximum emission at 535 nanometers. An example of a suitable blue emitting inorganic phosphor is $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$. $\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}$ absorbs most wavelengths below 430 nm and has a maximum emission at 450 nm. Examples of organic dyes which can be utilized as the luminescent material include coumarin 460 (blue), coumarin 6 (green), and Nile red.

The organic radiation emitting device 21 may also include an optional radiation scattering layer, comprising scattering particles such as TiO_2 , Al_2O_3 , or SiO_2 for effective color mixing and brightness uniformity. The scattering particles can also be mixed into the encapsulating material 29, or be formed as a separate layer over the encapsulating material 29, if desired.

A variety of organic radiation emitting layers 23 can be used in conjunction with exemplary embodiments of the invention. The organic radiation emitting layer may comprise at least one polymer layer or at least one organic molecule containing layer.

According to one preferred embodiment, the organic radiation emitting layer 23 comprises a single layer. The organic radiation emitting layer 23 may comprise, for example, a conjugated polymer which is luminescent, a hole-transporting

polymer doped with electron transport molecules and a luminescent material, or an inert polymer doped with hole transporting molecules and a luminescent material. The organic radiation emitting layer 23 may also comprise an amorphous film of luminescent small organic molecules which can be doped with other luminescent molecules.

According to other preferred embodiments of the present invention, the organic radiation emitting layer 23 comprises two or more sublayers which carry out the functions of hole injection, hole transport, electron injection, electron transport, and luminescence. Only the luminescent layer is required for a functioning device. However, the additional sublayers generally increase the efficiency with which holes and electrons recombine to produce light. Thus the organic radiation emitting layer 23 can comprise 1-4 sublayers including, for example, a hole injection sublayer, a hole transport sublayer, a luminescent sublayer, and an electron injection sublayer. Also, one or more sublayers may comprise a material which achieves two or more functions such as hole injection, hole transport, electron injection, electron transport, and luminescence.

The preferred embodiments in which the organic radiation emitting layer 23 comprises a single layer, as shown in Figure 4, will now be described. According to one embodiment, the organic radiation emitting layer 23 comprises a conjugated polymer. The term conjugated polymer refers to a polymer which includes a delocalized π -electron system along the backbone of the polymer. The delocalized π -electron system provides semiconducting properties to the polymer and gives it the ability to support positive and negative charge carriers with high mobilities along the polymer chain. The polymer film has a sufficiently low concentration of extrinsic charge carriers that on applying an electric field between the electrodes, charge carriers are injected into the polymer and radiation is emitted from the polymer. Conjugated polymers are discussed, for example, in R. H. Friend, 4 Journal of Molecular Electronics 37-46 (1988).

One example of a conjugated polymer which emits light upon application of a voltage is PPV (poly(p-phenylenevinylene)). PPV emits light in the spectral range of about 500-690 nanometers and has good resistance to thermal and stress induced cracking. A suitable PPV film typically has a thickness of about 100-1000 nanometers. The PPV film can be formed by spin coating a solution of the precursor to PPV in methanol onto a substrate and heating in a vacuum oven.

Various modifications can be made to the PPV while retaining its luminescent properties. For example, the phenylene ring of the PPV can optionally carry one or more substituents each independently selected from alkyl, alkoxy, halogen, or nitro. Other conjugated polymers derived from PPV may also be used in conjunction with exemplary embodiments of the invention. Examples of such derivatives of PPV include: 1) polymers derived by replacing the phenylene ring with a fused ring system, e.g. replacing the phenylene ring with an anthracene or naphthalene ring system. These alternative ring systems may also carry one or more substituents of the type described above with respect to the phenylene ring; 2) polymers derived by replacing the phenylene ring with a heterocyclic ring system such as a furan ring. The furan ring may carry one or more substituents of the type described above in connection with the phenylene ring; 3) polymers derived by increasing the number of vinylene moieties associated with each phenylene or other ring system. The above described derivatives have different energy gaps, which allows flexibility in producing an organic radiation emitting layer 23 which emits in a desired color range or ranges. Additional information on luminescent conjugated polymers is described in U.S. Patent 5,247,190, which is hereby incorporated by reference.

Other examples of suitable conjugated polymers include polyfluorenes such as 2,7-substituted-9-substituted fluorenes and 9-substituted fluorene oligomers and polymers. Polyfluorenes generally have good thermal and chemical stability and high solid-state fluorescence quantum yields. The fluorenes, oligomers and polymers may be substituted at the 9-position with two hydrocarbyl moieties which may

optionally contain one or more of sulfur, nitrogen, oxygen, phosphorous or silicon heteroatoms; a C₅₋₂₀ ring structure formed with the 9-carbon on the fluorene ring or a C₄₋₂₀ ring structure formed with the 9-carbon containing one or more heteroatoms of sulfur, nitrogen or oxygen; or a hydrocarbylidene moiety. According to one embodiment, the fluorenes are substituted at the 2- and 7-positions with aryl moieties which may further be substituted with moieties which are capable of crosslinking or chain extension or a trialkylsiloxy moiety. The fluorene polymers and oligomers may be substituted at the 2- and 7'-positions. The monomer units of the fluorene oligomers and polymers are bound to one another at the 2- and 7'-positions. The 2,7'-aryl-9-substituted fluorene oligomers and polymers may be further reacted with one another to form higher molecular weight polymers by causing the optional moieties on the terminal 2,7'-aryl moieties, which are capable of crosslinking or chain extension, to undergo chain extension or crosslinking.

The above described fluorenes and fluorene oligomers or polymers are readily soluble in common organic solvents. They are processable into thin films or coatings by conventional techniques such as spin coating, spray coating, dip coating and roller coating. Upon curing, such films demonstrate resistance to common organic solvents and high heat resistance. Additional information on such polyfluorenes is described in U.S. Patent 5,708,130, which is hereby incorporated by reference.

Other suitable polyfluorenes which can be used in conjunction with exemplary embodiments of the invention include poly(fluorene) copolymers, such as poly(fluorene-co-anthracene)s, which exhibit blue electroluminescence. These copolymers include a polyfluorene subunit such as 2,7-dibromo-9,9-di-n-hexylfluorene (DHF) and another subunit such as 9,10-dibromoanthracene (ANT). High molecular weight copolymers from DHF and ANT can be prepared by the nickel-mediated copolymerization of the corresponding aryl dibromides. The final polymer molecular weight can be controlled by adding the end capping reagent 2-bromofluorene at different stages of the polymerization. The copolymers are

thermally stable with decomposition temperatures above 400° C and are soluble in common organic solvents such as tetrahydrofuran (THF), chloroform, xylene, or chlorobenzene. They emit blue light having a wavelength of about 455 nm. Additional information on such polyfluorenes is described in Gerrit Klärner et al., "Colorfast Blue Light Emitting Random Copolymers Derived from Di-n-hexylfluorene and Anthracene", 10 Adv. Mater. 993-997 (1998), which is hereby incorporated by reference.

According to another preferred embodiment of a single layer device as shown in Figure 4, the organic radiation emitting layer 23 comprises a molecularly doped polymer. A molecularly doped polymer typically comprises a binary solid solution of charge transporting molecules which are molecularly dispersed in an inert polymeric binder. The charge transporting molecules enhance the ability of holes and electrons to travel through the doped polymer and recombine. The inert polymer offers many alternatives in terms of available dopant materials and mechanical properties of the host polymer binder.

One example of a molecularly doped polymer comprises poly(methyl methacrylate) (PMMA) molecularly doped with the hole transporting molecule N,N'-diphenyl-N,N'-bis(3-methylphenyl)-1,1'-biphenyl-4,4'-diamine (TPD) and the luminescent material tris(8-quinolinolato)-aluminum(III) (Alq). TPD has a high hole drift mobility of 10^{-3} cm²/volt-sec, while Alq is a luminescent metal complex having electron transporting properties in addition to its luminescent properties.

The doping concentration is typically about 50%, while the molar ratio of TPD to Alq may vary from about 0.4 to 1.0, for example. A film of the doped PMMA can be prepared by mixing a dichloroethane solution containing suitable amounts of TPD, Alq, and PMMA, and dip coating the solution onto the desired substrate, e.g. an indium tin oxide (ITO) electrode. The thickness of the doped PMMA layer is typically about 100 nanometers. When activated by application of a voltage, a green emission is generated. Additional information on such doped

polymers is described in Junji Kido et al., "Organic Electroluminescent Devices Based on Molecularly Doped Polymers", 61 Appl. Phys. Lett. 761-763 (1992), which is hereby incorporated by reference.

According to another preferred embodiment of the invention shown in Figure 8, the organic radiation emitting layer 23 comprises two sublayers. The first sublayer 123 provides hole transport, electron transport, and luminescent properties and is positioned adjacent the cathode 27. The second sublayer 223 serves as a hole injection sublayer and is positioned adjacent the anode 28. The first sublayer 123 comprises a hole-transporting polymer doped with electron transporting molecules and a luminescent material, e.g. a dye or polymer. The hole-transporting polymer may comprise poly(N-vinylcarbazole) (PVK), for example. The electron transport molecules may comprise 2-(4-biphenyl)-5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole (PBD), for example. The luminescent material typically comprises small molecules or polymers which act as emitting centers to vary the emission color. For example, the luminescent materials may comprise the organic dyes coumarin 460 (blue), coumarin 6 (green) or Nile red. Thin films of these blends can be formed by spin coating a chloroform solution containing different amounts of PVK, electron transport molecules, and luminescent materials. For example, a suitable mixture comprises 100 weight percent PVK, 40 weight percent PBD, and 0.2-1.0 weight percent organic dye.

The second sublayer 223 serves as a hole injection sublayer and may comprise poly(3,4)ethylenedioxythiophene/polystyrenesulphonate (PEDT/PSS), for example, available from Bayer Corporation, which can be applied by conventional methods, such as spin coating. Additional information on hole-transporting polymers doped with electron transporting molecules and a luminescent material is described in Chung-Chih Wu et al., "Efficient Organic Electroluminescent Devices Using Single-Layer Doped Polymer Thin Films with Bipolar Carrier Transport Abilities", 44 IEEE Trans. on Elec. Devices 1269-1281 (1997), which is hereby incorporated by reference.

According to another preferred embodiment of the invention shown in Figure 9, the organic radiation emitting layer 23 includes a first sublayer 323 comprising a luminescent sublayer and a second sublayer 423 comprising a hole transporting sublayer. The hole transporting sublayer 423 may comprise an aromatic amine that is readily and reversibly oxidizable, for example. One example of such a luminescent sublayer and a hole transporting sublayer is described in A. W. Grice et al, "High Brightness and Efficiency of Blue Light-Emitting Polymer Diodes", 73 Appl. Phys. Letters 629-631 (1998), which is hereby incorporated by reference. The device described therein comprises two polymer layers sandwiched between an ITO electrode 28 and a calcium electrode 27. The polymer layer 423 next to the ITO electrode 28 is a hole transport layer and comprises a polymeric triphenyldiamine derivative (poly-TPD). The blue emitting polymer layer 323 which is next to the calcium electrode 27 is poly(9,9-dioctylfluorene).

According to another preferred embodiment of the invention shown in Figure 10, the organic radiation emitting layer 23 comprises a first sublayer 523 which includes luminescent and hole transport properties, and a second sublayer 623 which includes electron injection properties. The first sublayer 523 comprises a polysilane, and the second sublayer 623 comprises an oxadiazole compound. This structure produces ultraviolet (UV) light.

Polysilanes are linear silicon (Si)-backbone polymers substituted with a variety of alkyl and/or aryl side groups. In contrast to π -conjugated polymers, polysilanes are quasi one-dimensional materials with delocalized σ -conjugated electrons along the polymer backbone chain. Due to their one-dimensional direct-gap nature, polysilanes exhibit a sharp photoluminescence with a high quantum efficiency in the ultraviolet region. Examples of suitable polysilanes include poly(di-*n*-butylsilane) (PDBS), poly(di-*n*-pentylsilane) (PDPS), poly(di-*n*-hexylsilane) (PDHS), poly(methyl-phenylsilane) (PMPS), and poly[-bis(*p*-butylphenyl)silane] (PBPS). The polysilane sublayer 523 can be applied by spin coating from a toluene solution, for example. The electron injection sublayer 623 may comprise 2,5-bis(4-

biphenyl)-1,3,4-oxadiazole (BBD), for example. Additional information on UV-emitting polysilane organic radiation emitting layers is described in Hiroyuki Suzuki et al, "Near-ultraviolet Electroluminescence from Polysilanes", 331 Thin Solid Films 64-70 (1998), which is hereby incorporated by reference.

According to another preferred embodiment of the invention shown in Figure 11, the organic radiation emitting layer 23 comprises a hole injecting sublayer 723, a hole transporting sublayer 823, a luminescent sublayer 923, and an electron injecting sublayer 1023. The hole injecting sublayer 723 and hole transporting sublayer 823 efficiently provide holes to the recombination area. The electrode injecting sublayer 1023 efficiently provides electrons to the recombination area.

The hole injecting sublayer 723 may comprise a porphyrinic compound, such as a metal free phthalocyanine or a metal containing phthalocyanine, for example. The hole transporting sublayer 823 may comprise a hole transporting aromatic tertiary amine, where the latter is a compound containing at least one trivalent nitrogen atom that is bonded only to carbon atoms, at least one of which is a member of an aromatic ring. The luminescent sublayer 923 may comprise, for example, a mixed ligand aluminum chelate emitting in the blue wavelengths, such as bis(R-8-quinolinolato)-(phenolato)aluminum(III) chelate where R is a ring substituent of the 8-quinolinolato ring nucleus chosen to block the attachment of more than two 8-quinolinolato ligands to the aluminum atom. The electron injection sublayer 1023 may comprise a metal oxinoid charge accepting compound such as a tris-chelate of aluminum. Additional information on such four-layer materials and devices are described in U.S. Patent 5,294,870, which is hereby incorporated by reference.

It should be understood that layer 23 is not limited to the above examples, and can comprise any number of sublayers desired. The organic radiation emitting layer(s) 23 can be used to design an organic radiation emitting device 21 which emits in one or more desired colors. For example, the organic radiation emitting

device 21 can emit ultraviolet radiation, blue, green, red, white or any other desired colors of light.

The device 21 may emit white light (or any other desired color) by using a phosphor or a luminescent dye, as described above, or by color mixing. To obtain the desired light by color mixing, at least two organic light emitting layers 23 which emit different colors of light are used. For example, the device 21 emits white light if it contains red, green and blue organic light emitting layers, or orange and blue organic light emitting layers 23. The different color emitting organic layers may be overlaid on top of one another in any acceptable order. Thus, a red emitting layer may be formed above a green emitting layer which is formed above a blue emitting layer. Alternatively, small strips of each color emitting organic layer may be formed adjacent to one another. For example, when 0.1 to 1 mm wide strips of red, green and blue light emitting materials are arranged side by side, the observer perceives their combined output as white. The strips of organic light emitting material may be formed by photolithography and etching or by evaporating or solution coating the organic material onto layer 27 through a mask.

The fiber organic light emitting device 21 may be used for numerous lighting applications, such as novelty, inspection, delineation, safety, large area light sources and fiber optic communications. For example, as illustrated in Figure 12, the organic radiation emitting device comprises a novelty, hand-held, flexible elongated fiber lighting device 321. The device 321 may comprise the device illustrated in Figures 3-7 inserted into a plastic tube and held in a hand 300 to providing local area lighting 301. Alternatively, the device 321 may be wrapped around a body part, such as a neck 302 or arm of the wearer, as illustrated in Figure 13. Furthermore, the device 321 may be wrapped about inanimate objects, such as hooks or pipes, to provide a "hands free" local area light source. This is advantageous for allowing a person to use both hands while working on the project without using one hand to hold the light source, as one would a flashlight.

Figure 14 illustrates the use of the device illustrated in Figures 3-7 for inspection purpose. In this embodiment, the flexible fiber organic radiation emitting device 421 is inserted into a pipe, duct or crevice 400 to be inspected. The device 421 provide local area lighting 401 inside the area 400 to be examined. If desired, a miniature camera 402 may be attached to the device 421 to provide still or continuous image of the area 400 being inspected. The device 421 may be attached to electronic components 403, such as a computer and monitor, which process, record and/or display the image captured by the camera 402. The flexible fiber device 421 is especially advantageous if the pipe, duct or crevice 400 is curved, because the flexible fiber device 421 can bend around the curve to allow inspection of areas not visible with rigid inspection instruments.

Alternatively, the elongated fiber light emitting device 21 comprises a substantially one dimensional object which is twisted or coiled into any desired a two or three dimensional light emitting object, such as a curtain, sheet or ball. Several examples of two or three dimensional light emitting objects follow.

Figure 15 illustrates the use of the flexible fiber organic radiation emitting device 521 in a large area light source. The flexible fiber device 521 is coiled over a large area flat panel 500 or within a large area glass or plastic tube to provide large area lighting 501. The panel 500 or tube may be rigid or flexible, depending on the desired application. Preferably, the fiber device 521 is sealed in a vacuum or inert atmosphere 502 inside the tube 503 as illustrated in Figure 16 or between the first panel 500 and a second flat panel (not shown). If the device 521 is sealed in vacuum or an inert atmosphere, then the encapsulating material 29 and/or the moisture barrier layer 26 may be omitted, if desired. The device 521 may be connected to a power source 504 by connecting wires 505. Furthermore, if desired, the phosphor or dye, if present, may be coated onto the light emissive surface of the panel 500 or tube 503 rather than being incorporated into the encapsulating material 29.

Figure 17 illustrates the use of the flexible fiber organic radiation emitting device 621 in a directed area light source or for fiber optic communications. In this embodiment, the light transmissive anode layer 28 is located around a light transmissive core member 22, the organic radiation emitting layer 23 surrounds the anode layer 28 and the light impervious cathode layer 27 surrounds the organic radiation emitting layer 23. Since the cathode layer does not transmit light, the radiation (such as visible light) 601 emitted by layer 23 will be channeled through the core member 22 and emitted through the edge of the fiber device 621.

Furthermore, since the cathode layer 27 is made of metal, such as aluminum, silver, gold, calcium, magnesium, indium, tin, lead or their alloys, which is impervious to moisture and air penetration, the moisture barrier layer 26 and/or the encapsulation material 29 may be omitted. Thus, the device 621 is made air and moisture resistant by forming the moisture and air resistant metal layer 27 around the periphery of the device. In contrast, in the prior art device 11 of Figure 2, a metal oxide layer 18 is formed on a plastic substrate 19. Both of these materials allow some moisture and air to enter the device 11 from the outside. Preferably, the cathode layer 27 comprises a reflective metal, such as gold or silver to enhance the edge emission from the device 621. The metal contact element 25 may be formed in contact with the inner or outer surface of the anode 28, or it may be omitted. Furthermore, the fiber core element 22 may be omitted, and the middle of the device 621 may comprise the light transmissive anode 28.

Such directionally emitted light 601 from a flexible fiber device is advantageous for use in a fiber optic communications or in medical applications, such as in surgical or dental applications. Thus, the flexible fiber light emitting device may be incorporated into a fiber optic communication systems or as part of a medical device, such as a dental drill or a probe containing a camera that is inserted into body cavities. Alternatively, the device 621 may be used with or without a camera to examine pipes, ducts or crevices, as illustrated in Figure 14.

A method of making the flexible organic radiation emitting device 21 illustrated in Figures 3-7 according to one embodiment of the present invention will now be described. First, a fiber core containing an outer cathode layer is formed. If the core contains a fiber core member 22, then the cathode layer 27 is first formed around the fiber core member 22. If the core does not contain a fiber core member 22, then a fiber or wire shaped cathode 27 is provided. Then, the at least one organic radiation emitting layer 23 is deposited around the cathode layer 27. A radiation transmissive anode layer 27 is then deposited around the at least one organic radiation emitting layer 23. The power source 24 is then electrically connected to the cathode layer 27 and the anode layer 28.

If desired, a metal contact element 25 is formed in contact with a first portion of an outer surface of the anode layer 28. A second portion of the contact element is electrically connected with the power source 24. Furthermore, the optional moisture barrier layer 26 may be formed around the anode 28 and the contact element 25. The optional encapsulating material 29 may then be formed around the anode 28, and elements 25 and 26, if present. The fiber core may be cut to an appropriate length for each OLED device 21 prior to forming any layers on the core, or the fiber may be cut into the appropriate length after some or all layers are deposited thereon.

The step of forming a cathode layer 27 comprises evaporating, sputtering electroplating or electroless plating a calcium, gold, indium, manganese, tin, lead, aluminum, silver, magnesium, a magnesium/silver alloy, or a combination of a first calcium or lithium fluoride sublayer and a second aluminum or silver sublayer around the fiber core member 22. Furthermore, CVD may be used to deposit some metal layers.

The step of forming at least one organic radiation emitting layer 23 comprises evaporating or solution coating at least one polymer or at least one organic molecule containing layer around the cathode layer 27. For example, the

small organic molecules and/or polymer precursors may be thermally evaporated onto the cathode layer 27 followed by polymerization of the precursors through heat treatment. Alternatively, the organic layer 23 may be deposited onto the cathode layer 27 by solution coating, such as dip coating, spray coating or ink jet processing (i.e., dispensing the organic layer 23 through a nozzle onto the cathode layer 27).

The step of forming the anode layer 28 comprises sputtering, evaporating or plating an ITO, tin oxide, nickel, or gold layer around the at least one organic radiation emitting layer 23. Furthermore, the anode oxide layers, such as ITO and indium oxide may be solution coated onto layer 27 by a sol-gel process and CVD may be also used to deposit some metal layers. The step of forming the metal contact element 25 comprises evaporating, sputtering or plating a metal strip in contact with the first portion of the outer surface anode layer 28 or attaching a metal wire around the anode layer 28.

The step of forming the optional barrier layer 26 comprises depositing a SiO_2 or a Si_3N_4 layer by sputtering, evaporation or chemical vapor deposition (CVD). The step of forming the optional encapsulation material 29 comprises solution coating, such as dip coating or spray coating, silicone or epoxy, which optionally contains a phosphor or a fluorescent dye, onto the anode layer 28 or onto the barrier layer 26, if present. The completed fiber OLED device is then connected to the power source 24 and optionally placed into a tube or a lighting panel, as illustrated in Figures 3 and 12-17.

A preferred method of making a flexible fiber organic radiation emitting device 21, 121, 221 comprises a continuous "spool to spool" process illustrated in Figure 18. The method comprises the following steps. First, the flexible fiber core member containing an outer cathode layer is wound from a first spool 31 to a second spool 32 in a coating apparatus 30. As discussed above, if the core contains a fiber core member 22, then the cathode layer 27 is first formed around the fiber core member 22. If the core does not contain a fiber core member 22, then a fiber

or wire shaped cathode 27 is provided. The spools 31, 32 may have the same size or different sizes (the apparatus 30 is illustrated schematically in Figure 18, and is not necessarily to scale). The spools 31, 32 rotate in tandem to transfer the flexible fiber core from the first spool 31 to the second spool 32.

The flexible fiber core moves through different deposition areas of the deposition apparatus 30, where each layer is sequentially deposited. Preferably, each deposition area comprises a discrete deposition chamber of the apparatus 30. If the core contains a fiber core member 22, then a cathode layer 27 is formed around the fiber core member 22 in a first deposition area or chamber 37. The at least one organic radiation emitting layer 23 is deposited around the cathode layer 27 in a second deposition area or chamber 33. The anode layer 28 is then deposited around the at least one organic radiation emitting layer 23 in a third deposition area or chamber 38. The coated core is then unwound from the second spool 32 and separated into a plurality of flexible fiber sections by sawing or other cutting methods. A power source 24 is then electrically connected to the cathode and the anode on a each fiber section to complete the light emitting device.

A metal contact element 25 is formed on an outer surface of the anode layer 28, in a fourth deposition area or chamber 35. The optional barrier layer 26 may be formed in a fifth deposition area or chamber 36 and the optional encapsulating material 29 can be formed around the anode layer 28 or barrier layer 26 in a sixth deposition area or chamber 39.

Preferably, the first through sixth deposition areas or chambers comprise liquid or vapor deposition areas or chambers, sequentially arranged from the first spool to the second spool in the following order: 37, 33, 38, 35, 36, 39. Of course, if any layer is to be omitted, then the corresponding chamber may also be omitted. The deposition areas may be all liquid or all vapor type, or a mix of both.

The liquid deposition of the conductive cathode 27 layer, the anode layer 28 and the metal strip contact element 25 may comprise electroplating or electroless

plating in a plating bath. Alternatively, some low temperature metals may be spray coated onto the fiber. Furthermore, metal oxide anode layers, such as ITO and indium oxide, may be deposited by the sol-gel process (i.e., depositing an organic metal oxide layer and then evaporating the organic components). The organic layer 23 may be deposited onto the cathode layer 27 by solution coating, such as dip coating, spray coating or ink jet processing. The barrier layer 26 may be deposited by the sol-gel process and the encapsulating material 29 may be deposited by dip coating or spray coating.

The vapor deposition of the electrode and moisture barrier layers 25, 26, 27 and 28 may comprise sputtering, evaporation or CVD. Vapor deposition of the organic layer 23 may comprise evaporation. If the layers are deposited by vapor coating, then a plurality of the surfaces of the fiber are exposed to the material to be deposited. For example, if layers 27 and/or 28 are to be deposited by chemical vapor deposition, then the metal containing gas sources are positioned in chambers 37 and 38 to evenly coat all sides of the fiber.

If the layers, such as layers 27 and 28, are to be deposited by sputtering or evaporation, then the flexible fiber may be wound around pulleys, such as pulleys 44 and 45 illustrated in Figure 19 to expose at least two sides (or all sides of a circular fiber) of the fiber to the source 41 (i.e., an evaporation source or a sputtering target) of the conductive material 42, 43 to be deposited. In Figure 19, the first pulley 44 lies in a different plane in the page than the second pulley 45. Thus, the first side of the fiber is exposed to material 42 emitted from a first portion of the source 41 before the fiber reaches the pulley 44. An electrode layer 27 is deposited on the first side of the fiber 22. Then, the second side of the fiber is exposed to material 43 emitted from a second portion of the source 41, when the fiber is passing between the pulleys 44 and 45. Thus, the electrode layer 27 is deposited on the second side of the fiber 22.

Alternatively a plurality of the surfaces of the fiber are exposed to the material to be deposited as shown in Figure 20. The pulley 44 rotates in direction 46 about its axis 47 to advance the fiber 22 from the first spool 31 to the second spool 32. The axis 47 of the pulley 44 also continuously wiggles in direction 48 by an angle α . Thus, the top portion or side of the fiber 22 above the arbitrary line B-B is exposed to the material 42 from source 41 when the pulley 44 is vertical, and another portion or side of the fiber 22 is exposed to the material 42 from source 41 when the pulley 44 is inclined by an angle α with respect to the vertical direction.

Figure 21 illustrates another alternative embodiment of exposing a plurality of surfaces of the fiber to the material to be deposited. In Figure 21, the sources of the material to be deposited, such as evaporation sources or sputtering targets 51, 52, 53, 54 are arranged around the circumference of the deposition chamber 37, such that they face a plurality of the surfaces of the fiber 22. The evaporation sources 51-54 may comprise Knudsen evaporation cells, while the sputtering sources 51-54 may comprise electron beam sputtering targets. While four sources 51-54 are illustrated, there may be two, three or more than four sources, depending on the desired process parameters. Furthermore, while Figures 19-21 illustrate the formation of the cathode layer 27 in chamber 37, the method illustrated in Figures 19-21 is equally applicable to the formation of the anode layer 28 in chamber 38, to the formation of the organic layer 23 by evaporation in chamber 33, and barrier layer 26 by sputtering in chamber 36.

Figure 22 illustrates the formation of the organic layer 23 by dip coating in the deposition chamber 33. The deposition chamber 33 contains a bath filled with an organic polymeric or molecular liquid 61. The fiber containing the cathode layer 27 is passed through the bath 61 using intermediate spools 62-65, such that all sides of the fiber are coated with the organic layer 23. Alternatively, spray coating or ink jet processing may be used to deposit layer 23 on the fiber using nozzles. The nozzles 51, 52, 53, 54 may be arranged as illustrated in Figure 19. Furthermore, while Figure 22 illustrates the formation of the organic layer 23 in chamber 33, the

method illustrated in Figure 22 equally applicable to the formation of the cathode 27 or anode layers 28 by plating in chambers 37 and 38, and to the formation of the encapsulating material 29 in chamber 39.

Other embodiments of the invention will be apparent to those skilled in the art from a consideration of the embodiments disclosed herein. It is intended that the specification and examples be considered as exemplary only, with the scope and spirit of the invention being defined by the claims.

4. Brief Description of Drawings

Figure 1 is a schematic illustration of a prior art EL device.

Figure 2 is a side cross sectional view of a prior art OLED device.

Figure 3 is a side view of a fiber OLED light emitting device according to a preferred embodiment of the present invention.

Figure 4 is a front cross sectional view of an OLED light emitting device, along line A-A' in Figure 3.

Figure 5 is a side cut-away view of an OLED light emitting device according to a one aspect of the preferred embodiment of the present invention.

Figures 6 and 7 are front cross sectional views of an OLED light emitting devices, along line A-A' in Figure 3, according to alternative embodiments of the present invention.

Figures 8-11 are partial front cross sectional views of organic radiation emitting layers along line A-A' in Figure 3, according to the preferred embodiments of the present invention.

Figures 12, 13 and 17 are perspective views of flexible fiber light emitting devices according to the preferred embodiments of the present invention.

Figures 14 and 16 are side cross sectional views of flexible fiber light emitting devices according to the preferred embodiments of the present invention.

Figure 15 is a top view of a flexible fiber light emitting device incorporated into a large area panel display according to a preferred embodiment of the present invention.

Figure 18 is a side cross sectional view of an apparatus for manufacturing of the flexible fiber light emitting devices according to a preferred embodiment of the present invention.

Figures 19, 20 and 22 are side cross sectional views of deposition chambers of the apparatus of Figure 18, according to preferred embodiments of the present invention.

Figure 21 is a front cross sectional view of a deposition chamber of the apparatus of Figure 18, according to a preferred embodiment of the present invention.

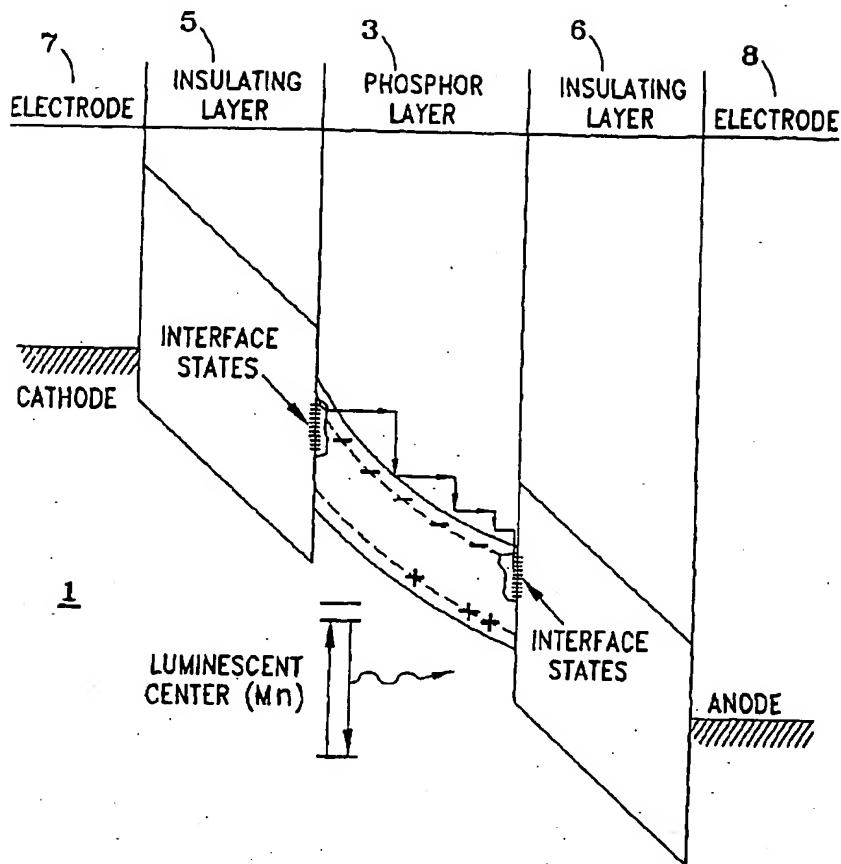
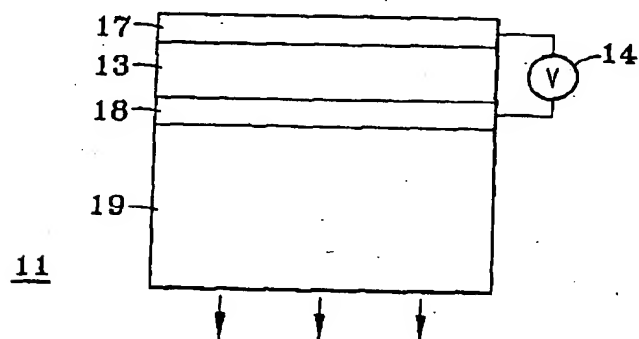
FIG. 1
PRIOR ART**FIG. 2**
PRIOR ART

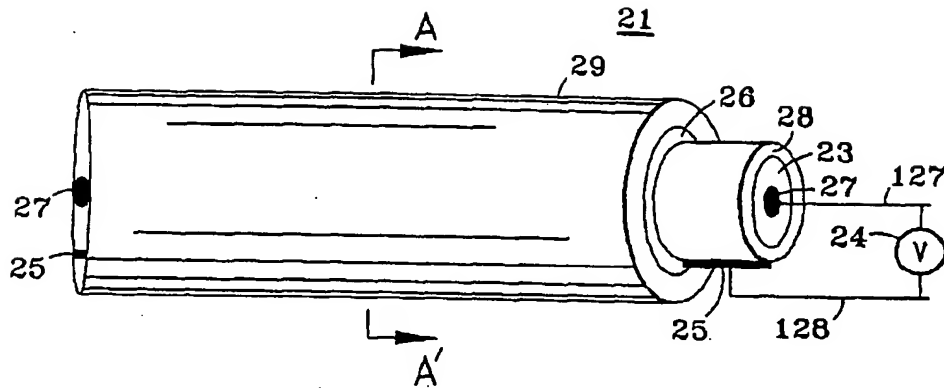
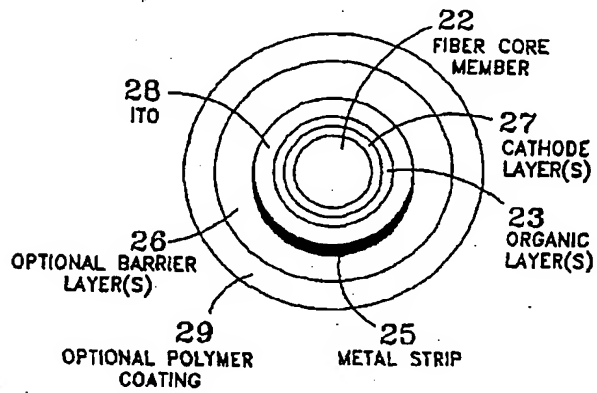
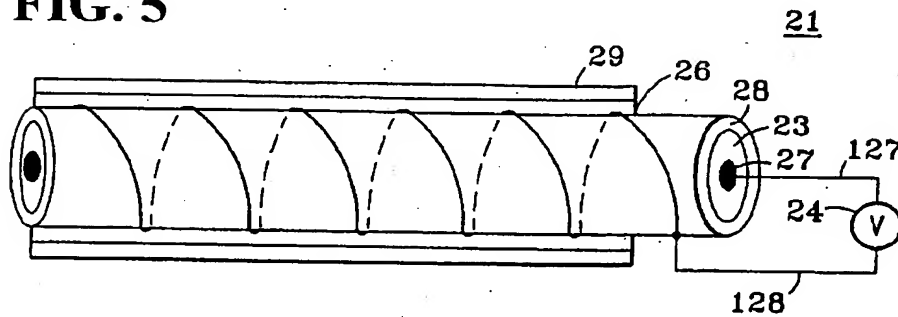
FIG. 3**FIG. 4****FIG. 5**

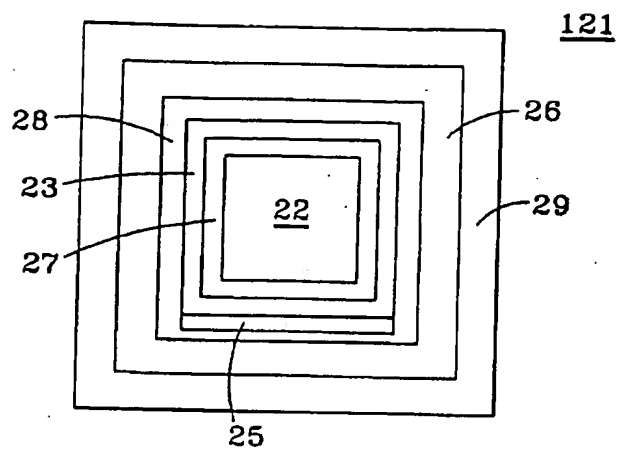
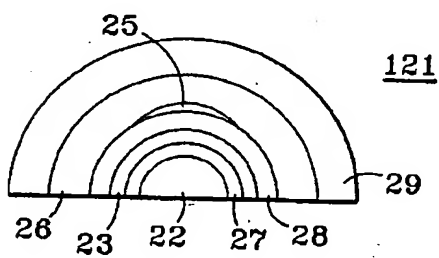
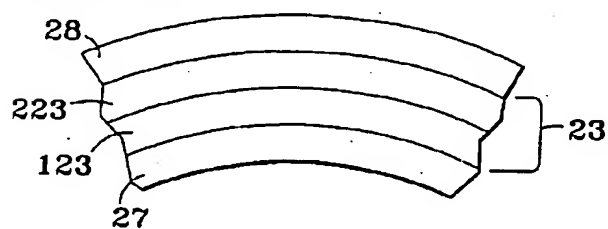
FIG. 6**FIG. 7****FIG. 8**

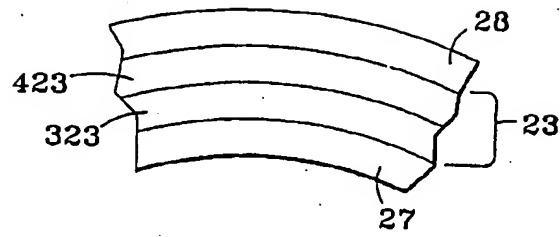
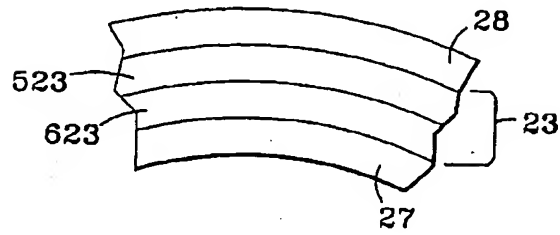
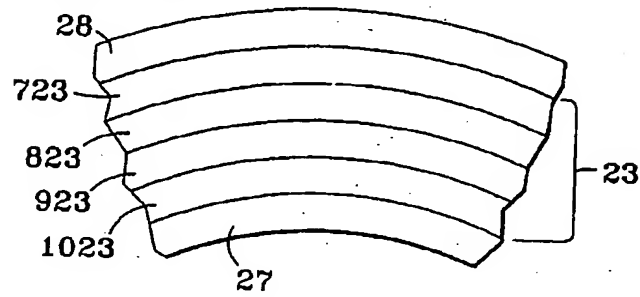
FIG. 9**FIG. 10****FIG. 11**

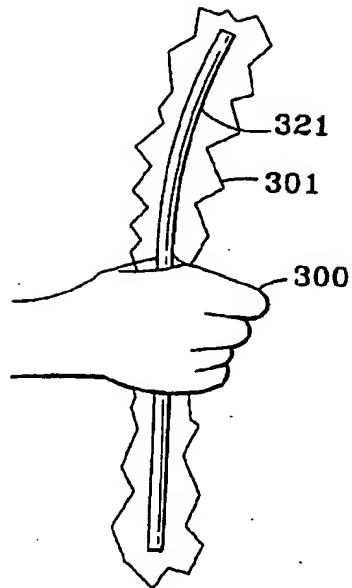
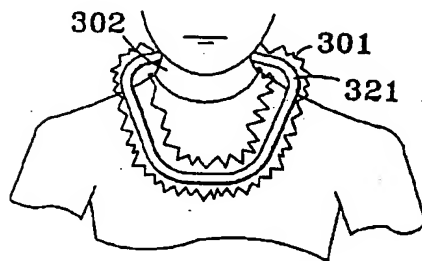
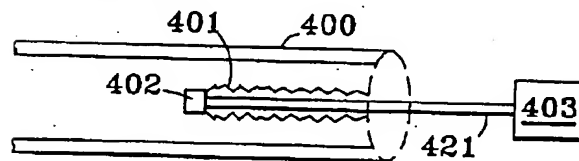
FIG. 12**FIG. 13****FIG. 14**

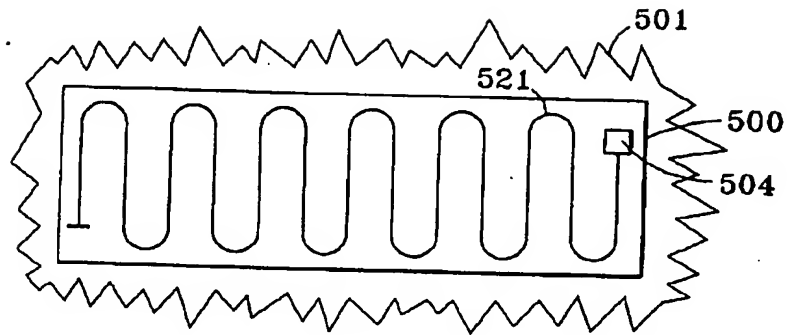
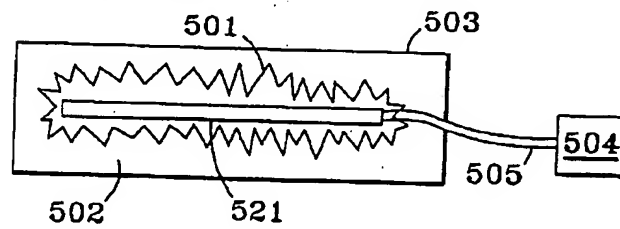
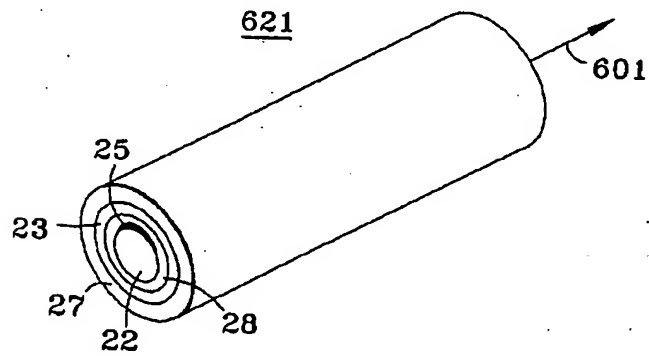
FIG. 15**FIG. 16****FIG. 17**

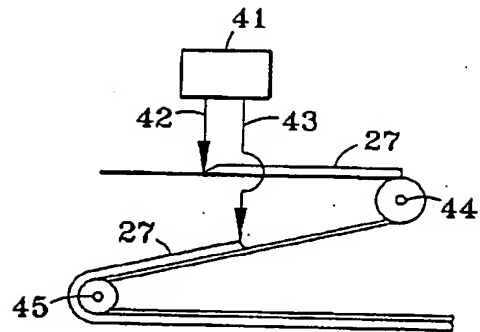
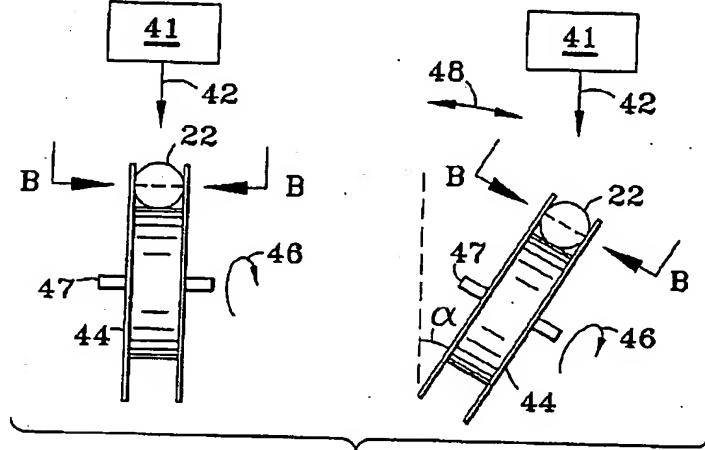
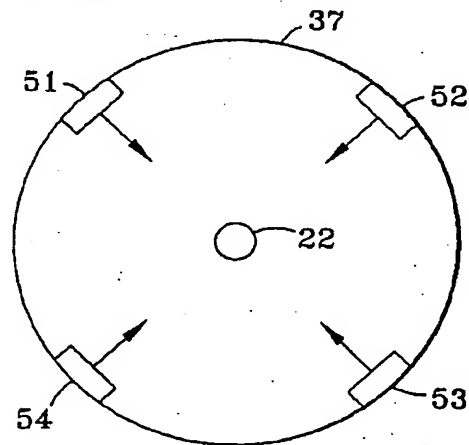
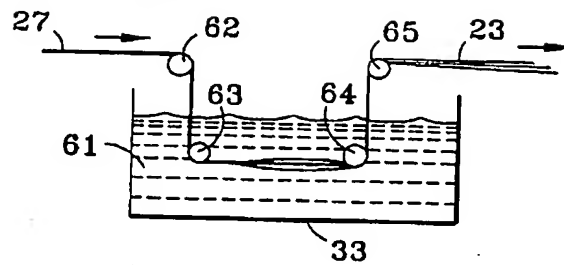
FIG. 19**FIG. 20****FIG. 21**

FIG. 22**1. Abstract**

A flexible organic light emitting diode (OLED) fiber light source is provided. The OLED contains a fiber core, a cathode, at least one organic radiation emitting layer and a transparent anode. The fiber light source may be used as a flexible novelty lighting article or coiled inside a large area lighting source.

2. Representative Drawing: Figure 3